This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

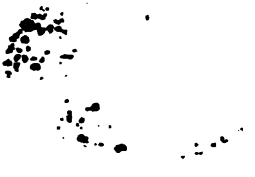
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May 1890
Accessions No. 40386 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY



CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LX. JAHRGANG (IV. FOLGE. I. JAHRGANG) BAND II.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN HANNOVER. — DR. A. BORNTRÄGER IN ROM. — DR. C. FRIEDHEIM IN BERLIN. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. W. NERNST IN LEIPZIG. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN MILTENBERG A/M. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG. — DR. WILHELM WISLICENUS IN WÜRZBURG

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1889.

OCT 1894
CHEMISTRY LIBRARY

40386

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Zustand der Materie in d. Nähe des kritischen Punktes 358. 730.

Gase.

Absorption v. Gasen in Gemischen v. A. u. W. 277.

Flüssigkeiten.

Ausdehnung d. W. u. anderer Fll. 11.

Elektrizität.

Durchgang d. Elektrizität durch Gase u. Dämpfe 897.

Elekrolytische Polarisation durch Metalle 11. Oxydationsvers. mittels d. galvanischen Stromes 12. Grenze zwischen d. Polarisation u. d. Elektrolyse 277. Occlusion v. Gasen bei d. Elektrolyse d. Kupfersulfats 277. Elektromotorische Kräfte v. Ketten mit gemischten Salzlsgg. 353. Elektrolyse d. destillierten W. 354. Diffusion v. Säuren u. Basen 354. Änderungen d. Stromstärke während d. Elektrolyse 355. Elektromotorisches Verh. von Platin u. Überschwefelsäure 433. Inkonstante galvanische Elemente 577. Elektrolytische Leitung d. Glases u. Bergkrystalls v. F. Tegetmeier 577. Elektromotorische Kräfte zwischen Glas u. Amalgamen 578. Beiträge zu d. Chemie d. Akkumulatoren 730. Absolute Geschwindigkeit der Ionen 731. Bleichen durch Elektrolyse v. angesäuertem W. 731. Elektromotorische Wirksamkeit d. Ionen 782.

Licht.

Entgegnung auf eine Bemerkung d. Herrn E. Conrady 897. Verbreiterung der Spektrallinien d. Metalle 177. Beziehung zwischen d. magnetischen Rotationsvermögen u. d. Lichtbrechung u. -zerstreuung N-haltiger Substanzen 393. Beziehungen zwischen Zus. u. Absorptionsspektrum organischer Verbb. 732. Brechungs- u. Dispersionsvermögen d. aromatischen Verbb. 783. Phosphoreszenzen d. Kupfers, Wismuts u. Mangans in d. Erdalkalisulfiden 549.

Magnetisches Rotationsvermögen d. N-Verbb. 12. Abwesenheit d. Rotationsverm. in d. Salzen zusammengesetzter Ammoniake 785.

Apparate.

Appar. zur indirekten Kohlensäurebest. 7. Neues Aräometer 7. Dialysator f. pharmazeutische Zwecke 8. Neuer Thermostat u. Thermoregulator 8. Verbesserter Soxhlet'scher Extraktionsapp. 8. 306. Tiegelschmelzöfen 10. Auslaugungsapp. für kontinuierlichen Betrieb 113. Sauerstoffentwickler 114. Saug- u. Meſsvorrichtung für Maſspipetten 114. Ein verbessertes Gebläse 145. Benutzung d. Mariotte'schen Flasche bei chemischen Arbeiten 115. Ein Rührer zum Gebrauch bei Schmelzpunktsbest. 116. Einfache Säurepumpe 117. Ersatz für d. Chlorcalciumrohr 117. App. zum automatischen Verlöschen eines Bunsen-Brenners 230. App. zum Trocknen d. Verbrennungsröhren 231. Methode d. Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke 232. Gasbrenner für Laboratoriumszwecke 805.

Volumetrische Best. d. im W. gelösten Gase 306. Kolorimeter 306. Schüttelapp. 308. Optisches Pyrometer 308. Elektrischer Gebläseapp. 539. Dezimalteilung der Quadranten 575. Wärmeregulatoren 618. Quecksilberluftpumpe nach d. Sprengel'schen Systeme 619. Neues Kontrastphotometer 619. Einfaches Wassergebläse 620. Neues Spektrophotometer 620. App. für kryoskopische Unterss. 621. Neue Apparate für elektrochemische Unterss. 623. Neuer Titrierapp. 624. Rasche Filtration 624. Vaporimeter 625. Trennung ätherischer Lsgg. v. wäss. Fll. 626. Gasentwickelungsapp. mit kontinuierlichem Abfluſs d. Abfallfl. 627. Chemische Reaktion unter hohem Druck 627. Automatische Einrichtung zum Abdrehen des Gases 628. Herst. einer Luftleere 628. Selbstregelnder App. zur Entwickelung v. Gasen aus Fll. 628. Verbesserte Quecksilberluftpumpe 630. Neues Differential-Manometer 631. Wasch-, resp. Trockenapp. 631. Probenahmen v. Fll. aus d. Extraktionsapp. 632. Axenwinkelapp. 676. Doppelschiebervorrichtung am unteren Nikol 676. Erwärmungsapp. für Beobachtungen am Mikroskop 676. Säureheber 837. Ansteigen d. Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaischem Normalglas 837. Wasch- und Absorptionsapp. 838. Wasserbad mit konstantem Niveau 838. Destillationsapp. 838. Rückfluſskühler 839. Einführung zweier Gasleitungsröhren in Flaschen mit engem Hals 839. Biegsame Röhre mit Wassermantel 1009. Gasentwickelungsapp. 1009. Sind Gasflaschen löslich? 1009. Heiſsluftmotor 1009. Abdampfapp. für ganz kleine Gefäſse 1010. App. zum selbstthätigen Gasabfluſs nach bestimmten Zeiträumen 1011. Mitteilungen aus d. Laboratorium 1011.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Affinitätsgröſsen organischer Säuren 14. Reaktionsgeschwindigkeit zw. isländ. Kalkspat u. Säuren 14. Relation zw. d. Reaktionsgeschwindigkeit d. Kalkspats auf Säuren u. d. optischen Elastizität 14. Natur d. Lsgg. 14. 393. 435. Konst. d. Legierungen 15. Umwandlungstemperatur bei d. doppelten Zers. 16. App. z. Best. d. Schmelzpunktes 171. Molekulargewichtsbest. gelöster Substanzen 172. Elektrische Leitfähigkeit d. Salzlsgg. 172. 173. 174. Best. v. Affinitätskoeffizienten 175. Toter Raum u. Glühen d. Pt-Drahts in Alkoholdämpfen 176. Gleichgewicht in verdünnten gelösten Systemen 176. Beziehung zw. osmotischem Druck u. elektr. Leitvermögen 176. Best. d. Konzentration von Fll. durch die Volta'sche Wage 176. Von J. A. Groshans aufgefundene Densitätszahlen 176. Dampfspannungen u. spez. Volumen ähnlicher Verbb. d. Elemente nach deren Stellung im periodischen System 176. 355. Dampfspannungen d. Chinolins 176. 355. Einheit d. Atomgewichte 276. Basis d. Atomgewichte 276. Beziehung zw. d. Affinität in absolutem Maſs u. Ostwald's Affinitätsgröſsen 278. Molekulargewichtsbest. aus d. osmotischen Druck 278. Molekulargewicht aus Siedepunktserhöhungen 278. Theorie d. Krystallisation 279. Legierungen 279. Lösung u. Krystallisation 279. Dissociationstheorie d. Elektrolyte 280. Löslichkeit von CO_2 in Chloroform 355. Differentialgleichung chemischer Vorgänge dritter Ordnung 355. Kaliummetabisulfit u. Raffinose 395. Chemisches Gleichgewicht in Systemen, welche in verd. Lsgg. enthalten sind 355. 732. Einheit der Atomgewichte 356. Best. d. Molekulargewichts gelöster Substanzen, insbesondere der Colloide 394. Molekularvolume aromatischer Verbb. 433. Dissociationswärme u. Einfl. d. Temperatur a. d. Dissociationsgrad d. Elektrolyte 434. Konst. d. Salzlsgg. 435. Chemische Probleme d. Ggw. 537. Best. d. Dampfdichte unter vermindertem Druck 570. Ermittelung d. räumlichen Atomlagerung 666. Molekularvolume u. Atomvolume 667. Vorgang d. Auflösung v. Metallen u. Salzen 677. Verhältnis d. Gröſse d. Moleküle zu d. v. d. Valenzen eingenommenen Raume 677. Stärke d. Säuren 678. Best. d. Molekulargewichte aus Siedepunktserhöhungen 679. Der heutige Stand d. stereochemischen Forschung 688. Plötzliche Änderungen in d. Löslichkeit d. Salze 732. Molekulargewichtsbest. nach d. Raoult'schen Methode 732. Best. d. spez. Gew. v. in W. löslichen Salzen 733. Reaktionsgeschwindigkeit bei d. Inversion v. Rohrzucker

durch Säuren 783. Bildungswärme d. Antimonwasserstoffs 784. Dampfdichtebest. einiger Elemente u. Verbb. bei Weifsglut 785. Best. d. Affinitätsgröfsen organischer Basen u. Säuren 866. Reihe d. Atomgewichte d. Elemente 897. Klassifikation d. Atomgewichte 897. Neutralisationswärme d. Fluoride 898. Gegenseitige Beeinflussung d. Löslichkeit v. Salzen 898. Gleichgewichtsbedingungen zw. festen u. flüssigen Verbb. v. W. mit Salzen 898. Einfl. d. Kapillaritätskonstanten auf chemische Prozesse 899. Dissociation v. Amindämpfen 899. Best. v. Affinitätskoeffizienten 899. Best. d. Molekulargewichts gewisser Substanzen d. d. Siedepunkt gewisser Lösungen 901. Raoult'sche Methode zur Entscheidung zw. Atombindung u. Molekularbindung 902. Gleichzeitige Synthesen v. H_2O u. HCl 961. Gleichgewicht bei d. Teilung v. H zw. Cl u. O 961. Nomenklatur 962. Wirkungsweite d. Molekularkräfte 1012. Elektrische Leitfähigkeit v. Chlorwasserstoff 1013.

Thermochemie.

Einheit d. Atomgewichte 18. Chem. Wrkg. zwischen festen Körpern 13. Löslichkeit d. Salze 14. Best. d. Siedepunktes d. Ozons u. d. Erstarrungstemperatur d. Äthylens 14. Ammoniummalonate 16. Neutralisationswärme v. Schwefels. 16. Verbrennungswärme einiger organischer Körper 17. 550. 552. Verbrennungswärme des C in verschied. Zuständen 177. 734. Messung d. Dampfdrucks v. gebundenem u. adsorbiertem W. 356. Verbrennungswärme d. Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe 356. Thermische Unterss. über die Sulfite 397. 550. 735. Verbindungswärme d. Fl. mit H. 550. Wärmewert v. Carbonss. d. aromatischen Reihe 551. Herleitung einiger Sätze d. mechanischen Wärmetheorie 679. Bildungswärme einiger aromatischer Verbb. 784. Wärmewert d. Säuren d. Oxalsäurereihe u. d. Fumar- u. Maleïns. 784. Thermische Bildg. d. Phenylendiaminsalze 736. Einige ergänzende thermo-chemische Daten 736. Verdampfungswärme der CO_2 in der Nähe d. kritischen Punktes 786. Spezifische Wärmen und Umsetzungswärmen d. Sulfide u. Selenide d. Silbers 786. Gegenseitige Verdrängung von O u. Halogenen 902. 903. Verbrennungswärme d. Isodibutylens 904.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsverss. 357. Wirkungsweise von Sprengstoffen 435. Vorlesungsvers. für d. Agrikulturchemie 786.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Natur u. Struktur d. Doppelhaloide 281.

Metalloide.

Sauerstoff.

Oxydation in feuchtem und trockenem Sauerstoff 232. Atomgewicht d. O 283. Best. d. Atomgew. d. O 309. Löslichkeit d. Sauerstoffs in W. 396. Entwickelung v. Sauerstoff aus d. Kipp'schen App. 633. Aktivierung d. Sauerstoffs durch Wasserstoff 840.

Vorkommen v. Natriumsulfat in d. Atmosphäre 17. Kohlensäuregehalt d. Luft in u. bei Dorpat 233. Vork. v. Natriumsulfaten in d. Atmosphäre u. d. Ursprung d. Salzstaubes 234. Absorptionsvermögen des W. für die atmosphärischen Gase 283. Fortführung d. Salzteile aus d. Meerw. 397. Bildg. v. Ozon (oder Wasserstoffsuperoxyd) bei d. Verbrennung 841. Vorkommen von Ozon u. d. H_2O_2 in d. Luft 842. Salpetrige Säure im Speichel u. in d. ausgeatmeten Luft 843.

Autoxydation 234. Berichtigung 236.

Schwefel.

Einw. v. Säuren auf Hyposulfite 17. Entstehung v. Wasserstoffhyperoxyd aus Überschwefelsäure 236. Verb. d. Überschwefelss. gg. Stickstoff 237. Konst. d. Polythionss. 310. Bildungswärme d. Polythionss. 310. Polythionss. 310. Verb. d. Natriumthiosulfates gg. Säuren 552.

Allotropische Modifikationen d. Schwefels u. Selens 572. Sulfite u. Thiosulfate 633. Verb., d. Natriumthiosulfats zu Säuren u. Metallsalzen 737. Verb. d. Natriumthiosulfats gg. Säuren u. Metallsalze 904. Hygroskopizität d. Schwefels. 904.

Selen.

Selensäure u. andere Selenverbb. 18. 238. Selenite 964.

Experimentelle Unterss. über d. periodische Gesetz 238. 397. 634.

Chlor.

Unterchlorigesäure in alkalischen Lagg. 239. Entwickelung v. Chlor aus d. Kipp'schen App. 638.

Jod.

Krystallisation d. Jodsäureanhydrids 18. Verhalten d. Jods im W. 397.
Darst. gasiger u. wss. Bromwasserstoffs. 618.

Stickstoff.

Verbb. d. NO u. NO_2 mit wasserfreien Chloriden 19. Bildungswärme d. Hyponitrite 239. Neue Darstellungsmethode d. alkalischen Nitrite 239. Unterss. über d. Hyponitrite 240. Fixierung v. Stickstoff bei langsamen Verbrennungen 310. Entwickelung v. Stickoxyd 638.
Bedingungen für Einw. d. Salpeters. 283. Erstarrung v. salpetriger Säure 310.

Phosphor.

Phosphorige Säure 19. Thiophosphorylfluorid 19. Geschwindigkeit der Umwandlung d. Metaphosphors. 20. Reinigung roher Phosphors. durch Osmose 310. Wertbest. d. Hypophosphite 553. Phosphoniumsulfat 965.

Arsen.

Einw. d. Meta-, Pyro- u. Orthoarseniate d. Alkalien auf d. alkalischen Erden 20.

Antimon.

Best. d. Dampfdichte d. Antimonpentachlorids 638.

Bor.

Bor 905.

Kiesel.

Silicium 283. Kieselsäuren 553. Darst. v. Silicium-, Aluminium- und anderen Chloriden im Grofsen 843.

Wasserstoff.

Wasserstoffsuperoxyd 1041.

Metalle.

Allgemeines.

Chlorhydrate der Metallchloride 240. Einfl. d. Temperatur auf d. mechanischen Eigenschaften d. Metalle 310. Molekulargew. d. Metalle 398. Unterss. über d. Auflsg. v. Metallen in Säuren 639. Konst. einiger Metallchloride 667. Einw. d. Natriumthiosulfats auf Metallsalze 905. Einw. d. Schwefels auf einige Metallsalzlsgg. 906. Reduktion schwer reduzierender Metalle 1041.

Kalium.

Siedepunkt d. K u. Na 20. 284. Einw. d. konzentrierten Schwefels. auf d. Chloride, Bromide u. Jodide d. Alkalimetalle in Ggw. einiger Metallsalze 398.

Natrium.

Natriumcarbonat 284. Darst. v. Nitrit- u. nitratfreier Soda 843. Die direkte Gewinnung v. krystallisierter Soda u. Chlor aus Kochsalz 1041. Erniedrigung d. Erstarrungspunktes v. Na durch Zusatz anderer Metalle 1042. Darst. d. Rubidiums 245.

Thallium.

Neue krystallinische Hydrate d. Thalliumoxyds 738.

Barium.

Krystallform d. Bariumhyposulfits 640.

Aluminium.

Al-Amalgam 241. Molekulargröfse d. Aluminiumchlorids 641. Darst. v. wasserfreiem Aluminiumchlorid 906. Synthesen mittels Doppelsalzen d. Aluminiumchlorids 1043.

Cer u. seltene Metalle.

Seltene Erden 20.

Zirkon.

Phosphate u. Silikate d. Thor- u. Zirkonerde 20. Zirkon u. sein Atomgewicht 311.

Chrom.

Einige Metallsulfide 20. Bequeme Darst. v. Chromchlorid 241. Zink u. Kadmiumchromite 399. Synthese v. Doppelsulfiden d. Alkalimetalle u. d. Metalle d. Eisengruppe 554. Neue Versuche über das Verhalten d. Wasserstoffsuperoxyds zu Chroms. 642. Chrom 738.

Eisen.

Carbonylferrocyanwasserstoffs. 21. Eisencyanidverbb. 312. Eisendoppelrhodanide 738. Neue Anw. v. Ferricyankalium 840. Weitere Beobachtungen v. Ferricyankalium 906. Eisenoxydhydrat 906.

Zink.

Natriumzinkate 241. Krystallform d. Zinks 242. Dissociation d. ZnO u. CdO in d. Dämpfen ihrer Metalle 243. Atomgewicht d. Zinks 243. 399. Dissociation v. ZnS u. CdS durch metallisches Zn u. Cd 313. Basisches Zink-Ammon-Carbonat 555. Zinkstaub 624. Darst. v. gechlorten Phosphaten u. Arseniaten d. Zinks 843. Zinksalz-Ammoniakverbb. 965.

Mangan.

Manganoxyde 67. Einwirk. d. Luft a. $MnCO_3$ 68. Darst. u. Eigenschaften des Manganmetalles 284. Darst. v. Mangan aus Manganchlorür u. Magnesium 1043.

Kobalt.

Darst. krystallisierter Orthosilikate von CO u. Ni 244. Bariumkobaltite und ein Kobaltoxyd mit Säurefunktion 313. Molybdate, Wolframate u. Vanadate des Kobaltammoniaks 399. Wolframate u. Vanadate des Kobaltammoniaks 400. Darst. krystallisierter Kobalto- u. Ferrohydrate 555. Passivität d. Co 556. Kobalt u. Nickel 739. Einw. d. schwefligen Säure auf Kobaltammoniumsalze 966. Kobaltoktaminsalze 967.

Nickel.

Nickeloxydiaminnitrit 556. Aufbereitung v. Uranrückständen 907.

Zinn.

Variationen d. Säurefunktion d. Zinnoxyds 68. Chemie d. Zinns 313. 314. Einw. von W. auf Zinnchlorid 643.

Gold.

Atomgewicht d. Goldes 244. Einw. d. Si a. Au, Ag, Pt u. Hg 284.

Platin.

Platinchlorid 69. Chloradditionsprod. v. Kaliumplatincyanür 314. 1044. Bildung alkalischer und erdalkalischer Platinate bei hoher Temperatur 400.

Palladium etc.

Atomgewicht d. Rutheniums 69. Atomgewicht d. Pd 244. Ammoniakalische Verbb. d. Rutheniums 245. Rhodiumverbb. 246. Rutheniumkaliumnitrite 968.

Blei.

Einw. v. HCl a. d. Löslichk. des $PbCl_2$ 246. Einw. v. $MgCl_2$ a. Bleioxyde 246. Verfälschte Bleiglätte 643. Bleioxyd, seine Verflüchtigung und Einw. auf Glas 739.

Silber.

Allotropische Formen d. Silbers 314. 315. 740. Einw. v. Licht a. allotropisches Silber 556. Ring- u. andere Kurvensysteme, erzeugt durch allotropisches Silber 740.

Quecksilber.

Darst. d. ammoniakalischen Quecksilberchloride 69. Quecksilberoxychloride 284. Darst. der ammoniakalischen Hg-Verbb. 246. 556. Halogenquecksilberss. 316. Merkurikobaltammoniumsalze 907. Oxysulfide d. Quecksilbers 1044.

Kupfer.

Einw. v. HCl auf die Löslichk. des Cu_2Cl_2 247. Einw. v. Salpeters. a. Cu 247 Kupferoxybromid, analog dem Atacamit 316.

Wismut.

Verh. des Wismuts zu Schwefel u. Selen 643.

Kadmium.

Modifikationen d. Kadmiumsulfides 70.

Molybdän.

Oxalmolybdäns. 70.

Wolfram.

Verbb. der Metawolframs. mit Alkalien u. alkal. Erden 248. Phosphorwolframss. 556.

Titan.

Titan 401. 740.

Vanad.

Fluorverbb. d. Vanadiums 401. 741. 907. Krystallographisch-chemische Unterss. 644. Verbb. d. Vanadins. mit Schwefelsäure 908.

Legierungen.

Ursprung der Bronze 316. Legierungen v. Nickel u Stahl 645.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Molekulargewicht organischer Substanzen 21. Krystallographisch-optische Unters. einiger organ. Körper 249. Neue Methode d. organ. Synthese 486. Molekulargewichte einiger polymerer Verbb. 486. Wirk. d Salpeters. auf organische Körper 569. Einw. v. Bleisuperoxyd a. organ. Substanzen in alkalischer Lsg. 787. Zur Affinitätsbest. organ. Basen 865. Genaue Best. d. Schmelzp. organischer Substanzen 866.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Überführung v. Derivv. d. Acetylens in die d. Äthylens 23. Tetrabromdiallyle 489. 909.
Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol und Äthyldipropylcarbinol 23. Bromide d. Pentamethylens u. Tetramethylens 178.

Alkohole.

Kohlensäureabspaltung durch Natriumalkoholat 679.
Acetopropyl- u. Acetobutylalkohol 23. 285. Normalacetopropylalkohol 24.
Einw. d. Borax a. mehratomige Alkohole 25.
γ-Pentylenglykol und sein Anhydrid 909.
Verb. des Kupferoxydes mit Sorbit 869. Sorbit 968. Einw. v. ammoniakalischem Kupfersulfat auf Sorbit u. Mannit 968.

Säuren.

Neue Darstellungsweise d. Acetylchlorides u. d. Chloressigs. 437. Reduktion des Diacetyls 679. Symmetrisches Tetrachlordiacetyl 1013.
Regelmäfsigkeiten bei d. Anlagerung von Halogenverbb. an ungesättigte Säuren 489. Oxydation ungesättigter Fettss. 490. Molekulargewicht d. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ 985.
Substituierte Akryl- und Propiolss. 909.
Geometrische Konstit. d. Krotonss. 358. Einw. v. Jodwasserstoffs. a. d. Krotonss. 360. Thioderivv. d. Crotonss. 1014.
Oxydat. d. Öls. 679.
Einw. v. PCl_5 auf Trichlormilchs. 646. Einw. v. PCl_5 auf Chloralid 646. Äthylenmilchs. 1015.
Oxydation ungesättigter Fettss. mit Kaliumpermanganat. (III. Abhandl.) 25. Trocknende Ölss. (VIII. Abhandl.) 25.
Kondensation v. Ketonss. mit zweibasischen Säuren 679.
α-ω-Diacetylpentan und α-ω-Dibenzoylpentan 25. 285.
Bariummalonate 316. Einw. d. Salpeters. auf organ. Körper 360. Einfl. gewisser Atomgruppen auf d. Einw. der HNO_3 auf organ. Körper 361.
Disubstituierte Bernsteinss. 438. Neue Bildungsweise d. unsymmetrischen Dimethylbernsteins. 438. Einw. von PCl_5 a. Succinylobernsteinsäureäther 741. Succinylobernsteins. 742. Monosubstituierte Bernsteinss. 1018.
Pyranilpyroïns. u. Mesaconanils. 746. Zwei isomere symmetrische Dimethylglutarss. 1016.
Isomerie der Fumars. u. d. Maleïns. 1018.
Eulyt 118. Oxycitracons. 646. Einw. v. Anilin auf Citracons. u. auf Itacons. 1016.
Einw. d. Ammoniaks a. d. Dehydrodiacetylävulins. 118. Acetyltrichlorphenomals. 1018.
Einw. d. Äpfels. auf Ammoniummolybdat 402.
Einw. d. neutralen Molybdate d. Mg und Li auf Weins. 26. Drehungsvermögen einiger Tartratlsgg. 866.
Citronen- u. Aconits. 26. Krystallform d. Acetylcitronensäureanhydrids 647.
Aldehydgalaktons. 178.
Reduktion v. Säuren d. Zuckergruppe 680.
Dioxyweins. 680.

Äther.

Darst. v. Amylchlorid 26.
Darst. und Reinigung v. Amyljodid 27. Darst. von Isobutyl-, Propyl-, Allyl-, Äthylchlorid u. Isobutyljodid 439. Dissociation von Propyl-, Normal- u. Isobutylchlorid 985.
Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Äthyläthers 1020.
Einw. v. Äthyljodid u. Zink a. Malonsäureäthyläther 27. Einw. v. Allyljodid u. Zink a. Malonsäureäthyläther 27. Einw. v. PCl_5 a. Succinylobernsteinsäureäther 440. Kondensation d. Acetessigäthers u. d. Toluchinons 440. Einw. v. Triäthylamin a. Brom-α buttersäure- u. α-Brompropionsäureäthyläther 490. Führung d. Akrylsäureäthyläthers in β-Alanin 490. Spezifische Volume einiger Ester der Oxalsäurereihe 909. Alkyloxalss., Dichlorglykolsäureäther, Alkyloxalsäurechloride u. Tetraalkyl- oder Halborthooxaläther 1020.
Acetcyanessigsäuremethyl- u. -äthylester 27. Einw. d. o-Cyanbenzylchlorids auf Natracetessigester 680. Einw. von o-Cyanbenzylchlorid a. Natriummalonester 680. Darst. d. β-Ketonsäureäther der fetten Reihe 787. Synthesen mittels Cyanessigäthers 788. Thiacetessigester 911.
Isomeres Epichlorhydrin 119. Spez. Gew. einiger Fette u. Öle 119. Polymerisation des Epichlorhydrins 119. Palmkernöl und dessen Zus. 178. Wallnufsöl 250. Einige nicht trocknende Öle 317. Zus. d. festen Fette d. Tier- u. Pflanzenreiches 318. Beständigkeit d. Glyceride 402. Das fette Öl v. Cyperus esculentus 440. Neue Derivv. d. Myristins. 440. Pferdefett 491. Maloukang oder Ankalaki 557.

Aldehyde.

Thioaldehyde 969. Einw. v. Jodäthyl u. Zink a. Paraldehyd 178. Aldol 318. 585. Fabrikation v. Chloroform 440. Myristinaldehyd I. 441. Chloroformprozefs 969.

Isomeres d. Glyoxalins 681. Oxalin- und Glykoxalinbasen 985.

Ketone.

Thioderivv. d. Ketone 969.
Thioderivv. der Ketone 27. Tetrachloraceton und Tetrachlordiacetyl 42. 441. Symmetrisches Tetrachloraceton 361.
Einw. v. Methyljodid u. Zink auf Äthylpropylketon 27. Einw. v. Äthyljodid u. Zink a. Äthylpropylketon 27. Darst. d. Acetonylacetons 681.
Darst. d. Acetylacetons und seiner Homologen 28.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Einw. d. Methylamins auf d. Maleïn- und Fumarsäureäther 491. Cholin und verwandte Verbb. 747.
Oxaminsäure 318. 681.
Diäthylamido-α-propions. 402. γ-Amidovaleriansäure III. 442.
Derivv. d. Dichlormaleïnimids 493. 912.
Einw. von Natrium auf Äthylcyanid 28. Derivv. durch Polymerisation d. Äthylcyanids 120. Bemerkung zu einer Abhandlung v. Hanriot u. Bouveault 178. Konst. d. Allylcyanids 179.
Philotheion, reduzierender Bestandteil der Hefe 29.
Dioxyphosphinsäuren 318.
Sulfinverbb. u. Valenzen d. Schwefels 403. Sulfine 442. Disulfone u. Trisulfone 647.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Konst. d. Lepidens 121. Fucusol 867.
Verh. d. Pyrrols u. seiner Derivv. gegenüber d. Raoult'schen Gesetz 121. Best. d. Molekulargewichts d. Pyrocolle nach Raoult's Methode 121. 912. Einw. von Jodäthyl u. Jodpropyl auf die Kaliumverb. d. Pyrrols 319. Derivv. d. α-Carbopyrrolsäure 320. 494. 912. Verwandlung d. Pyrrols in Tetramethylendiamin 494. Umwandlung d. Pyrrols in Tetramethylendiamin 585. Derivv. d. tertiären Pyrrole 586. 912. Derivv. d. Pyrrolins 586. 912. c-Methylpyrrole 681. c-Dimethylpyrrole 682. Die im Dippel'schen Öle enthaltenen c-Dimethylpyrrole 682. Abkömmlinge d. Pyrrolidons 748.
Phenylthiophen 1021.

Kohlehydrate.

Best. des Molekulargewichts von Kohlehydraten 122. 285.
Umwandlung v. Rohrzucker in Traubenzucker 80. Laktose 80. Löslichkeit d. Rohrzuckers in destilliertem W. 123. Einw. d. Acetessigäthers a. Glykose 123. Pentacetyldextrose 250. Krystallform d. Traubenzuckers 320. 869. Zinkdextrosate 404. Oxydation d. Rhamnose (Isodulcit) durch Salpeters. 404. Benzoylverbb. v. Alkoholen, Phenolen u. Zuckerarten 443. Gegenw. v. Inulin in den Blütenköpfchen gewisser Kompositen 443. Molekulargewicht d. Maltose und einiger inulinartiger Kohlenhydrate 444. Konst. d. Traubenzuckers 444. Zus. d. Eucalyptushonig 494. Inversionsprodd. d. Melitriose 557. Inversion v. Saccharose 587. Studien in der Zuckergruppe 672. Optisches Drehungsvermögen der Zuckerarten 677. Oxydation d. Maltose 682. Zuckerarten 724. 777. 835. Fünffach acetylierte Galaktose und Dextrose 748. Xylose oder Holzzucker 789. Neue Beziehung zwischen d. Zuckerarten und Furfurolverbb. 868. Verbb. d. Kupferoxyds mit Stärke, Zuckerarten u. Mannit 869. Zur Geschichte der Raffinose 869. Gärung der Raffinose in Gegenw. verschiedener Arten v. Bierhefe 869. Verbb. d. Raffinose mit Basen 970. Verh. d. invertierten Raffinose gegen Phenylhydrazin 971. Schmelzpunkte d. Osazone 972. Bildung von Milchs. aus Raffinose u. aus Rohrzucker mit Basen 972. Unvergärbare, rechtsdrehende Bestandteile des Honigs 1023. Identität des Gehirnzuckers mit Galaktose 1023.
Holzgummi 789. Fällbarkeit kolloider Kohlenhydrate durch Salze 1022.
Amylodextrin v. W. Nägeli 124. 285.
Die Rohfaser u. einige Formen d. Cellulose 80. Kolloidale, lösliche und unlösliche Cellulose 124. Lignin 404. Verhalten v. Holz u. Cellulose gegen erhöhte Temperatur 444. Tiercellulose 588. Acetylderivv. d. Cellulose 790.

Cyanderivate.

Priorität d. Entdeckung d. normalen Tricyanide 250. Synthese d. Kyaphenins 445.
Gew. von Sulfo- und Ferrocyan aus Gasreinigungsmasse 124. Darst. v. Flaveanwasserstoff 1025.
Rubeanwasserstoff 912.

Kohlensäurederivate.

Einw. d. Phenylhydrazins a. Acetylurethan 588.
Unsymmetrische Dialkylharnstoffe 125. Amide d. Kohlensäure 321. Aldehydische Kondensationsprodd. d. Harnstoffs 321. Alkylderivv. d. Methyluracils 648. Alkylderivv. des Methyluracils u. des Nitrouracils 648. Alkylierte Nitrouracile 649.
Derivv. d. Allophansäure 322.

Synthese der Harnsäure 179. Entstehung der Harnsäure im Säugetierorganismus 869. Neue Bildungsweise d. Hydantoïns 1024.

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. v. Harnstoffchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 285.
Die durch die Alkohole hervorgebrachte molekulare Erniedrigung im Gefrierpunkt d. Benzols 286. Konst. des Benzols 31. 33. 362. Halogensubstitutionsprodd. des Benzols und Toluols 912. Einw. organ. Säuren auf Hydrobenzol 985.
Azoxytoluole 34. Verb. $C_{21}Cl_{16}$ 126.
Chlorbrom-p-xylole u. einige Derivv. derselben 34.
Isomere Derivv. d. Äthylbenzols 973.
Umlagerung d. symmetrischen Brompseudocumols durch Schwefelsäure 322. Verh. d. symmetrischen Jodpseudocumols gegen Schwefelsäure 328.
Sulfoderivv. d. p-Propyl-m-chlortoluols 35. 126. Versuche zur Darst. der Verb. $C_6H_2(CH_3)_4.1.3.4.5$ 323. Bildung von Säurechloriden 589.
Einw. v. K auf Triphenylmethan 35.

Phenole.

Trichlor-R-pentendioxycarbons. 36. Spaltungsprodd. d. Phenols durch Chlor 37. Einw. d. Hydroxylamins auf Säureäther 39. Dioxychinondicarbonsäureäther und dessen Hydroderivv. 40.
Bildung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe 287.
s-Dinitrophenol 126. Isomere Umwandlung in d. Phenolreihe 405. Einw. von Propionyl- u. Butyrylchlorid a. Phenol 405. Chlorierung des Phenols 558. Neue Körperklasse v. jodierten Phenolen 749.
o-Phenolsulfosäure 446. 559. Phenoldisulfosäure 749.
Konst. d. Nitrobromthymols 40.
Derivv. d. Carvocrols, Thymochinons und Thymols 495.
Einw. von Phenylhydrazin auf Tetrachloraceton 406. Symmetrisches Tetrachloraceton 406. Dioxychinon und einige Derivv. desselben 407. Einw. v. KCy auf Benzochinon 913.
Tolunitranilsäure u. einige Nitroderivv. d. Hydrotoluchinons 42. Hydrochinon und Chinon d. Ditolyls 42. Jodphenolsulfonsäuren u. Jodchinone (III. Mitt.) 43. 495.
Verh. d. Di- u. Trioxybenzole gegen Jodäthyl u. Kali 71. Einw. d. Borax auf mehratomige Phenole 71.
Konst. d. Safrols 1025.
Phtaleïn d. Brenzcatechins 745.
Umwandlung von Benzolazoresorcinäthern in Oxyhydrochinonderivv. 750. Dithiocarbonsäuren des Resorcins u. Pyrogallols 870.
Einw. v. Chlor a. Phloroglucin 363. Hexamethylphloroglucin 445. Einw. v. Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin 744. Phloroglucin 871. Konst. d. Filixsäure 918.
Unterss. über d. Apiol 72. 589. 918.

Alkohole.

Gechlorte Anisole 790.

Äther.

Benzylammoniumsuccinate u. ihre Derivv. 913.
Alkylenderivv. d. Phenoläther 72. Amidobromthymoläthyläther 323.
Sulfophtaleïne 179. o-Sulfobenzoës. 180.

Aldehyde.

Benzaldehyd 287. Einw. v. Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd 682. Kondensationsprodd. v. Benzaldehyd mit Phenol u. Thymol 750. Mononitrierte Oxybenzaldehyde u. ihre Methyläther 791. Die vier isomeren Nitro-m-methoxybenzaldehyde 792. α-Ketoaldehyde 914. Darst. v. o-Nitrobenzaldehyd 1008*. Abkömmlinge u. Umwandlungen d. Benzallävulinsäure 1025.
Disalicylaldehyd 72. Schmelzpunkt einiger Salicyl- u. Anissäureverbb. 407.
Kondensationen m. d. α-Naphtalinaldehyd 682.

Säuren.

p-Nitro-o-sulfobenzoësäure 127. Halogensubstituierte Toluole und Benzoësäuren 129. o-Sulfobenzoësäure u. deren Derivv. 323. Aceto-m-nitrobenzoylanhydrid 871. Benzoylverbb. 1026.
Reduktion des o-Sulfobenzoësäurechlorids 683.
Bromtoluylsäuren 129. Chlor-p-toluylss. 180.
o-Brom-p-toluylsäure u. Chlornitro-p-toluylsäure 683. Isomere Dinitro-p-toluylsäuren 974.
Einw. v. Natriummalonsäureester a. Tribromdinitrobenzol 180.
Isomere Truxillsäuren 751. Geschichte d. Cocasäure 751. Truxillsäuren 752. Truxillsäurepiperidide 752.
Pentamethylbenzoës. u. Durolcarbons. 72.
Konst. des Isoeuxanthons 73. Phenylsalicylsäure 73. Einw. v. PCl_5 auf Salicyls. u. auf Phenol 649. Stickstoffhaltige Abkömmlinge d. Salicyls. 1027.
Darst. v. p-Oxybenzoës. 1008*.
Derivv. d. p-Oxyphenylessigs. 752.
Dehydracets. 324.
Tannin 1044. Benzoyltannin 1045. Chemie d. Gerbss. 871. Phloroglucingerbs. 250.
Acetylderivv. d. Chinas. 251.

Krystallographische Unters. d. Phtals. 649.
Verh. v. Ammoniak u. organischen Basen gg. phenoxyakrilsaures Natron 252. Homoterephtals. 914.
Konst. v. Bromdinitrophenylmalonsäureester 73.
Konst. d. Cumenylpropions. 683. p-Hydrozimmtcarbons. 684. Reduktionsprodd. d. Oxyterephtals. 743.
Synthese v. Phenylbrenztraubens. 252. Synthese v. Ketonss. durch Einw. v. Säurechloriden auf Propionitril 252. Acetondiessigs. oder Hydrochelidons. 650.

Ketone.

Oxydation d. p-Tolylbenzylketons 445. Gemischte 1,2-Diketone 753. Homologe d. Diacetyls 754.

Schwefelderivate.

Verh. d. Halogenverbb. v. Alkoholradikalen gg. d. Natriumverb. d. Phenylsulfonacetsäureäthyläthers 252. Kleine Mitteilungen 253. Zers. d. Sulfonss. durch Phosphors. 364. Dioxythiobenzole 495.
Synthese aromatischer Selenverbb. 407. Synthese aromatischer O-haltiger Selenverbb. 873.
Konst. d. Primulins 74. 78. Zur Geschichte d. Primulins 181.

Metallorganische.

Aromatische Wismutverbb. 74. Organische Borverbb. 130. Siliciumverbb. 130. 365. Demonstration organischer Wismutverbb. 669.

Amine, Amide, Imide etc.

Einw. v. aromatischen Aminen a. Acetylcitronensäureanhydrid 75. Einw. v. Chlordinitrophenol auf Basen d. aromatischen Reihe 408.
Trisubstitutionsderivv. d. Benzols 130. Einfl. d. Lichtes auf d. Färbung des reinen Anilins 755. Chlorierung u. Bromierung d. Anilins, d. o- u. p-Toluidins 915.
Einw. v. Schwefel a. Paratoluidin 75. Rkk. d. Dimethylacetanilins 132. Substitution d. Alkylgruppen in d. Dinitroalkylanilinen durch H 132. Alkylderivv. des Hydroxylamins III. 253. Benachbartes Tetramidobenzol 408. Oxydation v. aromatischen Orthodiaminen 684. Abkömmlinge d. Orthotolidins 915. Fluoreszierende Derivv. aromatischer Metadiamine 916. p-Toluidindioxalat 1045.
Oxydation d. p-Phenylendiamids u. d. p-Amidophenols 77. Einw. d. Diamine a. die Diketone 133. Tetranitrophenylmethylnitramin u. seine Umwandlung in ein Deriv. d. m-Phenylendiamins 365. Oxydation d. p-Diamine 409. Monobenzylderivv. d. Phenylendiamine 409. 591. Bromäthylamin 684. Äthylenbasen 685. Kondensation zwischen den Phenylendiaminen u. Butylaldehyden 1045.
Studien d. Methylenblaugruppe 75. Farbstoffe aus dem Tetrabenzyläther d. Benzidins 134. Substantive Baumwollfarbstoffe 287. Benzolsulfonsaures α-Azonaphtylamin 793. Farbstoffe v. Triphenylmethan 793. 916.
Entstehung d. Amidine 917.
Unterss. über d. Pyrazolgruppe 78. Bromierung d. o-Acetylamidobenzoës. 496. Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols 496. o-Tolyl-β-imidobutters. 685. Einw. von Natriumäthylat auf Hippursäureester 756. Dibromsulfanils. 974.
Einw. v. Chloroform u. alkoholischem Kali a. Hydrazine 78. Einw. v. Alkylbromiden u. v. Benzylchlorid a. Natriumphenylhydrazin 410. Synthesen vermittels Natriumphenylhydrazins 410. 411. 1046. Einw. v. Säurechloriden u. Säureanhydriden auf Natriumphenylhydrazin 411. Tetrachlordiacetyl 497. Trinitrohydrazobenzol 591. Methylhydrazin 591. Einw. v. Methylphenylhydrazin auf Dialdehyde u. Diketone 592. Derivv. d. β-Naphtylhydrazins 593. Anhydrid d. Phenylhydrazonlävulinsäure 650. Phenylhydrazone 651. Derivv. d. Acetessigesters 652. Ein Hydrazon d. schwefligen Säure 669. o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, Dinitroso- u. Nitronitrosoazobenzol 685. Reaktionen d. Phenylhydrazins u. Hydroxylamins 686. Ersatz v. Ketosauerstoff durch d. Azogruppe (N_2) 686. Darst. v. Hydrazinverbb. 719*. Anorganische Derivv. d. Phenylhydrazins 757. Unsymmetrische, sekundäre, aromatische Hydrazine 757. Symmetrische Nitrophenylhydrazine d. aromatischen Reihe 873. Benzophenylhydrazin 917. Derivv. d. β-Naphtylhydrazins 918. Bildg. der Phenylhydrazide 1045. Zur Abwehr 1045. Äthylenphenylhydrazin 1046.
Oxydation v. Benzoylderivv. durch Ferricyankalium 134. Strukturformel d. Hydroxylamins u. seiner amidoartigen Derivv. 253. Carbonylsalicylamid 498. Rubeanwasserstoff 687. Reduktion von Amarin 757. Umlagerungen innerhalb d. Propylgruppe 758. Einw. v. nascierender salpetriger Säure auf verschiedene Amine, sowie phenolartige Körper 873. Neuester Süfsstoff, Methylsaccharin 919. Hydroxamss. d. Fettreihe 1047.
Einw. verd. Säure auf Benzoësäuresulfimid u. Prüfung d. Saccharins 874.
Einw. v. Phosphoroxychlorid u. Chlorsulfos. a. Acetanilid 78. Nitroderivv. d. Oxaltoluids 135. Reduktionsprodd. der

m-Nitroparaacettolnids 255. Einw. v. Chlorzink a. Äthylacetanilid 446.
Derivv. d. Anilidobernsteins. (Phenylasparagins.) 255.
Isothiocyanide 78. Kondensationsprodd. aus aromatischen Carbodiimiden u. Orthodiaminen 412. Azophenylene u. Chinonimide 985.
Tetraphenylbernsteinsäurenitril 78. Substituierbarkeit d. Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid 78. Verbrennungs- u. Bildungswärmen d. Nitrile 135. 593.
Azobenzolacetessigsäureamid 181. Isomere Alkylderivv. d. Diazoamidoverbb. 187. 289. Verh. d. Diazoverbb. aus d. drei Nitranilinen u. aus d. drei Amidobenzoëss. zu Alkohol 288. Verwandlung d. Trinitrohydrabenzols in Mononitrosodinitroazobenzol 289. Einw. v. Zinnsalz a. Diazokohlenwasserstoffsalze 498. Zur Chemie d. Azonaphtole 653. Synthese gemischter Alkyldiazoamidoverbb. 654. Azo- u. Azoxytoluole 875. Nitrierte Diazoamidoverbb. 919.
Reduktion d. Hydrazone 447. Amidine u. Pyrimidine 655. Pyrimidine 656. 665. 975. Synthesen in d. Oxazinreihe 759. Notiz üb. Oxymiazine (Oxypyrimidine) 876.
Verbb. d. Tribenzylphosphinoxyds 79.
Umlagerung d. Oximidoverbb I. u. II. 188. 139. α- u. β-Benzyldioxim, α-Benzylmonoxim u. Desoxybenzoïnoxim 139. Isomerie d. Benzaldoxime 325. 499. Amidoxime u. Azoxime in d. Triazol- u. Tetrazolreihen 447. Umlagerung v. Oximidoverbb. 570. Amidoxim d. Oxals. 687. Einw. v. Hydroxylamin a. Senföle 687. Oxime d. Phenanthrenchinons 688. Struktur d. Oximidogruppe in d. isomeren Benzilmonoximen 689. Tetramethylbernsteins. 690. Amidoxime u. Azoxime 919. 1047. Abkömmlinge d. Phenylallenylamidoxims 920. Im Ammoniakrest substituierte Amidoxime 920. Einw. v. Acetaldehyd u. Acetessigester auf Benzenylamidoxim 921. p-Nitrobenzenylamidoxim u. p-Methyl-o-nitrobenzenylamidoxim 922. Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf d. Kaliumverb. d. p-Homobenzenylamidoxims 923. p- u. o-Homobenzenylamidoxim 923. Abkömmlinge d. beiden isomeren Naphtenylamidoxime 924. Xylenylamidoxim 924. Anisenyl-, Salicenyl- u. Methylsalicenylamidoxim 1048. Chinolin-p-methenylamidoxim 1048. Bildungsweise v. Benzaldoxim 1048.
Oxime v. Parachinonen 670. Ersetzbarkeit d. Chinonsauerstoffs durch d. Isonitrosogruppe 876.

Cyanderivate.

Diamidosulfocyanbenzolhydrat 181. Einw. v. Chlorsulfos. a. Phenylensenföl 690.

Kohlensäurederivate.

Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd a. Monophenylthioharnstoff 79. Kondensationsprodd. aus Amidoacetal 79. Diphenylacetylendiureïn 499. Thiocarbimide 924.

Styrolgruppe.

Alloisomerie in d. Zimmtsäurereihe 365. Thymolzimmts. 500.
Oxydation d. o-Zimmtcarbons. 797.
Phenylangelikalakton 1048.
o-Cumar- u. Cumarinreihe 500. Übergang v. d. Cumarsäurereihe in d. Chinolinreihe 501.
Einw. d. Acetessigäthers a. Zimmtaldehyd 140. Synthese v. Indenderivv. 657. Einw. v. Orthonitrozimmtaldehyd auf Malons. 926. Derivv. d. p-Nitrozimmtaldehydes 926.

Diphenylgruppe.

Benzidin u. Benzidinsulfoss. 927.
Reduktion d. Diphenyltrichloräthans 670.
Diphenoltrichloräthan u p-Dioxystilben 182.
Derivate d. Diphenylessig. u. der Benzils. 255.
Benzils. u. Derivv. 79.
Oxime v. p-Chlorbenzophenon, p-Tolylphenylketon, Phenanthrenchinon u. Diphenylenketon 138. Synthese d. Euxanthons 182. Derivv. u. Reaktionen d. Tetramethyldiamidobenzophenons 761.
Isomere Methyldesoxybenzoïne 80. Einw. v. Ammoniumformiat a. Desoxybenzoïn 366.
Bromderivv. d. Dibenzylketons 80. Dibenzylketon 80.
p-Methylbenzil u. Benzilparacarbons. 1049.
Synthese d. symmetrischen Diphenylsulfonacetons 690. Unterss. d. Verbb. der Euxanthongruppe 762.
Cyanacetophenon, o-Methylcyanacetophenon u. o-Toluylessigäther 81.

Indigogruppe.

Synthese d. Isatos. 501.
Bildg. d. Phenylindolen 81. Nitroderivv. d. Indole 140. Derivv. d. Diketohydrindens 182. Einw. v. Proprionsäureester a. Phtalsäureester 182. Gewinnung v. Indol a. Phenylglykokoll 325. Phenylierte Indole 658. Derivv. d. Indols 762. Indenderivv. 969.

Terpene und Campher.

Bestandteile einiger ätherischen Öle 183. Neues über Isomerieverhältnisse innerhalb der Terpengruppe 183. Molekularrefraktion d. Camphens 185. Rotationsvermögen einiger Terpenderivv. 185.
Eine mit Campher isomere Verb. 976.

Untersa. d. Terpene d. Oles v. Harze der Pinus Abies 985. Rechtsterpen d. Nadeln v. d. sibirischen Ceder 986.
Spez. Volum d. Camphers u. Borneols 186.
Einw. v. Campher auf Betol 81. Campher u. Borneol im Rosmarinöl 256. Neue Campherderivv. 326. 367. Thermische Unterss. über d. isomeren Nitrocampher u. d. Cyancampher 366. Molekulare Verbb. des Camphers 366. Oxydierende Wirkg. des Nitrosocamphers unter dem Einfluß d. Lichtes 412. Isocamphole 413. Monochlorcampher 502. Neuer Monobromcampher 765. Einwkg. von Schwefels. a. d. Halogenderivv. d. Camphers 928.
Linkscamphersäure 82. Isomere Campherss. 82. Mesocamphers. 82.
Acetate u. Benzoate d. Camphols etc. 327. Dibornylamin 448.

Naphtalingruppe.

β-Bromnaphtalinsulfoss. 257.
β-Bromnaphtalinsulfonsäure 414. β-Jodnaphtalinsulfos. 414. Bildg. v. Sulfonen bei d. Sulfonierung v. Naphtalinderivv. 415. 1,5-Fluornaphtalinsulfos. 449. Monofluornaphtaline 449. 1,5-Jodnaphtalinsulfos. 1049.
Oxydationsprodd. d. Acenaphtens 415.
Die aus α-Naphtol entstehenden Sulfoss. 83. Einw. von Chlor a. β-Naphtol 83.
Mononitroso- u. Dinitrosonaphtoresorcin 84. Beizenfärbende Farbstoffe 84.
Derivv. d. Nitronaphtalins. 502.
Vorkommen v. Lapachos. im Bethabarrabols 187. Lapachos. u. ihre Derivv. 328. Konst. d. Lapachos. 658. 877. Oxynaphtoës. 977.
Bestandteile d. Herniaria 50. 1,5ac.Tetrahydronaphtylendiamin 85. ac.1,5-Tetrahydronaphtylendiamin u. ac.Tetrahydro-α-naphtylamin 85. Hydrierung alkylierter β-Naphtylamine 86. Hydrierung sekundärer u. tertiärer Alkylderivv. d. α-Naphtylamins 87. Hydrierung v. o- u. p-Naphtylendiamin 328. Hydratation v. Cyaniden 416. β-Diäthylnaphtylamin 449. Hydrierte Naphtobenzylamine 690. α- u. β-Naphtylglycin 691.
Destillation v. buttersaurem Barium 667.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Naphtylamidoessigs. 503.

Pyridingruppe.

o-Dicarbonss. des Pyridins 87. Coniceïne 87. Derivv. d. Piperideïns u. d. Dipiperideïns 88. Piperideïn u. Dipiperideïn 88. Überführung d. Anhydroecgonins in Pyridin 89. Polymerisation v. Verbb. mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen 89. p-Diamidodiphenylpiperazin 187. Alloxan u. Pyrazolbasen 329. 594. (6)-Äthoxyl-α-pyron-(3,5)-Dicarbonsäureester 368. Berichtigung über αα'-Diphenylpyridin 416. Darst. v. Mono- u. Dibrompyridin 449. Trockene Destillation v. pyridincarbonsauren Salzen 450. Pyperazine 450. Charakteristik d. Piperazine 451. Hydrierte Piazine d. aromatischen Reihe 452. Homologe d. Diphenyl-α-γ-diazipiperazins 453. α-γ-Diacipiperazine 453. Monoacipiperacine 453. Diphenyl-α-γ- u. α-δ-Diacipiperazin 454. α-β-Diacipiperazine 454. 2-Methylpyrrolidin 455. Einw. d. Jodmethyls auf d. Tetramethyldihydropyridin 593. 928. Einw. v. Jodmethyl auf d. Pentamethyldihydropyridin 594. Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- u. Piperidinbasen 987.

Chinolingruppe.

Chinolinderivv. aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester 89. Äthyläther u. Amid d. Cinchonins. 140. Chinolin u. Tetrahydrochinolin 188. Derivv. d. m-Toluchinazolins u. d. m-Homoanthranils. 331.
Chinolin 416. Hydrierungsstudien in der aromat. Reihe 573. Überführung von Derivv. d. Pentamethylens in solche d. Benzols, Pyridins u. Thiophens 574. Alkylierung v. Oxychinolin 877. Hydrierte Chinolinderivv. 877. Synthese v. Chinazolinderivv. 977.

Weniger bekannte Körper.

Bestandteile d. Saftes v. Antiaris toxicaria 141. Hydrangin 333. Quercetin und seine Derivv. 878.
Leptotrichums. 416.
Kryoskopisches Verh. d. Lsgg. v. Morphinverbb. in Benzol, Eisessig u. W. 90. Homopterocarpin und Pterocarpin 91. Caffeïn 91. Hydrastin 91. Geschichte d. Cocabasen 91. Rinde v. Xanthoxylon senegalensis 141. Ecgonin und Anhydroecgonin 188. Synthese d. aktiven Coniine 188. Ulexin 257. Synthese d. Caffeïns 257. Konst. d. Chinaalkaloide 333. Cocabasenforschung 334. Die in den Trieben v. Solanum tuberosum enthaltenen Basen 369. 879. Pseudoephedrin 455. Chininarseniate 503. Cotarnin 571. Hydrastin 574. 763. 764. Alkaloide 578. Cocaïnhydrochlorid 581. Natur u. Zus. d. Myosins 594. Existiert Avenin? 595. Darst. optisch aktiver Tropas. u. optisch aktiver Atropine 659. Morpholinbasen 671. Ausfällen d. Narkotins aus wss. Opiumauszügen mit Ammoniak

674. Neues Alkaloid 691. Mandragorin 691. Darst. v. Alkaloiden aus d. Estern d. Ecgonins 720°. Überführung der amorphen Basen der Cocablätter in Ecgonin 720°. Natürliches Vorkommen v. Cinnamylcocaïn in den Cocablättern 765. Verhalten d. Cocaïnsalze gg. Goldchlorid u. Ameisens. 878. Cocablätter 878. Einw. v. Kalilauge a. Alkylhalogenverbb. d. Papaverins 879. Oxydationsprodd. d. Chinoidins 879. Papaverins. 880. Codeïnmethyljodid 880. Kynurin 880. Cinnamylcocaïn d. Cocablätter 987. Digitalin u. Tanghinin 1049. Narceïn und seine Salze 1049.

Spaltungsprodd. d. Caseïns 92. Nucleïne 143. 504. Einw. gespannter Wasserdämpfe a. Proteïne 188. 797. Ausscheidung v. vegetabilischem Eiweifs aus wss. Lsg. 224°. Nucleïne 335. Äther d. Eiweifskörper 766. Ricin 978. Wirk. v. heifsem W. auf verschiedene Eiweifskörper 988. Darst. v. krystallisiertem Eieralbumin 1050.

Einw. v. S. a. Fichtenharz 189. Molekulargew. d. Kautschuks 189. 370. Öl- u. Gummiharzausscheidung d. Araucarien 595. Harz v. Myoporum Platycarpum 1051.

Bayöl 289. Ätherisches Öl d. Blätter v. Laurus nobilis 290. Kohlenwasserstoff im ätherischen Öle v. Carlina acaulis 595. Brasilin 385.

Cephalantin 258. Santoninoxym 595. Santoninphenylhydrazin 597.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Milchsäureferment 258. Alkoholische Gärung d. Milch 258. Gärung stärkehaltiger Substanzen mit verschied. Hefen 259. Zuckerbild. u. andere Fermentation in d. Hefe 259. Stoffwechsel in d. Bierhefe 259. Wirkungsart d. Gerinnungsfermente 456. Unterscheidung der Saccharomyceten 456. Einw. d. künstl. Magensaftes a. Essigs.- u. Milchsäuregärung 457. Einfl. der Kohlens. a. d. Gärthätigkeit d. Hefe 457. Lac Fermentatum 457. Einw. d. CO_2 auf die Prodd. d. Gärung 598. Entwickelung d. Frucht d. Heidelbeere 598. Einfl. der CO_2 a. d. Gärthätigkeit der Hefe 843. Labfermentwirk. u. Reifungsprozefs d. Käse 844. Wirksames Prinzip des Lab 844. Schleimige Gärung 844. Diastase 845. Unterss. über d. reinen Gärungen 1027. Einfl. d. Kohlens. auf die diastatischen Fermente 1028. Einw. v. Saccharomyces mycoderma auf Wein 1028. Prüfung der Hefe auf Gärkraft 1028.

Bakteriologische Technik 44. Wirk. des Ozons a. d. Wachstum d. Bakterien 44. Bakterien 44. 260. 458. Intracelluläre Ernährung 45. Bakterien im Duodenum d. Menschen 45. Reduktion v. Nitraten durch d. Cholerabakterien 45. Rotzkrankheiten d. Pflanzen 46. Krankheitserreger d. Cholera, d. Unterleibstyphus u. d. Tuberkulose 46. Tötung pathogener Mikroorganismen 46. Pleomorphismus d. Bakterien 46. Antiseptischer Wert v. HgJ_2-, $HgCl_2$- und von Kieselfluornatriumlsgg. 46. Bakteriologisch-chemische Unterss. d. Tuberkelbacillen 47. In d. Schleimfluís lebender Bäume beobachtete Mikroorganismen 47. Eine epidemische Krankheit der Hühner durch einen Bacillus 47. Wachstum der Typhusbacillen 47. Lebensfähigkeit v. Typhus- u. Cholerabacillen in Fäcalmassen 47. Agramer Trinkw. 48. Gehalt d. Nährgelatine an Salpeters. 48. Wasserunterss. 48. Käsepilze 261. Flora dermatologica 261. 599. Unterss. über d. Degenerationserscheinungen pathogener Bakterien im destill. W. 458. Flora dermatologica 458. Die desinfizierenden Eigenschaften d. Kresole 459. Experimentelle Unterss. über die desinfizierenden Wirkk. v. Höllensteinlsgg. 459. Gasförmige antiseptische Wirkk. d. Chloroforms 460. Desinfektion infektiöser Darmentleerungen 460. Laktose 461. Mikrobenprodd., welche die Entwickelung v. Infektionen begünstigen 461. Bakterienvernichtende Eigenschaften d. Blutes 462. Neue chromogene Bakterienart 463. Bakterium phosphorescens Fischer 463. Invertierende Fermente im tierischen Organismus 463. Unterss. über den im Hühnerei die stinkende Fäulnis hervorrufenden Bacillus 463. Wirk. einiger Öle u. Essenzen auf d. Entwickelung v. Mikroorganismen in Trinkw. 464. Numerische Variationen d. Mikroorganismen in d. Luft v. Catania 464. Typhusbacillus im Boden 464. Unters. v. Nahrungs- und Genufsmitteln 464. Herst. durchsichtiger Nährböden und Demonstration eines bakteriologischen Museums 544. Verhalten d. Tuberkelbacillen im Boden 582. Reduktionsvermögen der Mikroorganismen 599. Antiseptische Wirk. flüchtiger Stoffe bei höherer Tem-

peratur 599. Tetanuserreger 600. Reduktionsvermögen d. Mikroorganismen 600. Bacillus Maïdis 600. Bakterientötende Wirk. d. zellenfreien Blutserums 601. Fäulniswidrige Eigenschaft d. Ammoniaks 845. Bakterien in den Fäces von an Cholera infantum leidenden Kindern 846. Kommabacillen 846. Verhalten d. Typhusbacillus im Brunnenw. 846. Die parasitären Bakterien d. Cerealien 846. Pasteurisieren v. Bakterien 846. Zers. d. Eiweifses durch anaërobe Spaltpilze 847. Organismen d. Sauerteiges 847. Die bei Eiweifsgärung auftretenden Gase 848. Bild. d. Paramilchs. durch Gärung d. Zuckers 849. Veränderlichkeit d. Bacillus Anthracis 1029. Zusammenhang zwischen pathogenen und saprogenen Bakterien 1029. Blaue Milch 1029. Antiseptische Wirk. d. äther. Öle 1030. Antiseptische Wirk. d. isomeren salicylsauren Kresole 1030.

VI. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Verbreitung chem. Verbb. in der Pflanzenwelt 144. 466. Herst. farbloser Spirituspräparate 691.

Verh. v. Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlsg. 48. 849.

Zus. d. Pflanzenzellmembranen 49. Vorkommen von Salicyls. in gewissen Gattungen d. Liliaceen 466.

Vork. v. Skatol im Pflanzenreiche 144. Betaïn u. Cholin aus d. Samen v. Vicia sativa 466. Wirk. oxydierter Eisenvitriollsgg. auf lebende Pflanzenzellen 692. Aleuronkörner 692. Analyse des Tabaks 1051.

Farbstoffe des Chlorophylls 466. Chemie d. Chlorophylls 693. Protophyllin in etiolierten Pflanzen 693. Beziehungen zwischen d. Farbe d. Pflanzen und d. Reichtum d. Bodens an Düngstoffen 693. 1051.

Bors. als Bestandteil d. Pflanzen 49. Verbreitung d. Thonerde in d. Pflanzen 49. Aschenbestandteile d. Rebe 144. Calciumoxalat d. oberirdischen Teile von Crataegus Oxyacantha L. 291.

Unters. v. Lactarius piperatus 144. Das Holz der Rotbuche 370. Derivv. der Lactars. 467.

Pflanzenphysiologie.

Keimung d. Knollen v. Helianthus tuberosus 850.

Blutfarbstoff als Mittel, um d. Gaswechsel v. Pflanzen im Licht und Dunkel zu untersuchen 145. Assimilation elementaren Stickstoffes durch d. Pflanze 290. Verhältnis d. Intensität d. Sonnenstrahlung und d. Zers. d. CO_2 in den Gewächsen 694. Durchgang d. Gase durch d. Pflanzen 850. Lichtabsorption in assimilierenden Blättern 851. Kohlenstoffernährung d. Pflanzen 1052. Mechanismus d. Gasaustausches bei den submersen Wasserpflanzen 1052. Rolle d. Ammoniaks bei d. Ernährung d. höheren Gewächse 1052.

Stärkebild. in grünen Pflanzen 292. Rolle des Zuckers u. seine Entwickelung während des Wachstums d. Rüben 370. Bild. des Zuckers in d. Pflanze 371. Stärkebild. aus Zucker in den Laubblättern 371. Bild. v. Rohrzucker in etiolierten Keimpflanzen 694. Eiweifsumsatz in d. Pflanzen 851. Chemische Bewegung 852. Fixierung v. N durch d. Leguminosen 1053.

Physiologie d. Gerbstoffes 292. Wesen u. biologische Bedeutung d. Wurzelknöllchen d. Erbse 852.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Myohämatin 293. Fibrinferment 371. Verbesserte Darst. d. krystallisierten Hämoglobins 468. Hämatoporphyrin u. Bilirubin 797.

Höheres Homologes des Cholesterins 145. Farbenlehre d. Galle 695. 1053.

Enthält d. menschliche Hautfett Lanolin? 695.

Chem. Beschaffenheit des Zellkernes 50. Globulinbest. in Asciteaflüssigkeiten 371. Histologie und Chemie der elastischen Fasern u. des Bindegewebes 798.

Gelber Schmetterlingsfarbstoff 469. Muskelfarbstoffe 469.

Bedeutung d. Milz 798.

Übergang flüchtiger Fettsäuren aus d. Futter in d. Milch 146. Konst. d. Kuh-, Esel- und Frauenmilch 293. Direkter Übergang v. Nahrungsfett in der Milch 722.

Krystalle im Kerne d. Zellen d. Nieren u.

d. Leber 51. Bildung von salpetriger Säure u. Salpeters. im Speichel 798.
Eisenreiche Ablagerungen im tierischen Körper 371. Kalkabscheidung d. Tiere 469.

Tierphysiologie.

Veränderungen d. Glykogens, d. Zuckers u. d. Milchsäure in d. Muskeln bei der Ermüdung 372. Einfl. d. Lichtes auf d. Dauer d. Lebens 373.
Ernährung mit gemischter und vegetabilischer Kost 146. Eiweifsbedarf in gesunden u. krankhaften Zuständen 148. Futtersaft der Bienen 294. Lebensvorgänge in tierischen Zellen 373. Nährwert d. Weizenmehls 1054.
Kohlensäuregehalt d. Inspirationsluft 373. Einfl. d. Abkühlung auf d. Gaswechsel d. Menschen 880.
Reduktion d. Hämoglobins im Herzen 853.
Gröfse d. Harnsäureausscheidung 695. Einfl. d. Alkalien auf d. Oxydation im Organismus 696.
Magenverdauung b. Phthisikern 52. Künstl. und tierische Verdauung 149. Schicksal der Eiweifsnahrung im Organismus 294. Quantitative Bemessung d. antiseptischen Leistung d. Magensaftes 295. Spaltung d. Fettes in d. Geweben u. Vorkommen d. freien Fettsäuren in dems. 295. Chemie der Verdauungsorgane 373. Einfl. der Nahrung auf d. Ausscheidung d. amidartigen Substanzen 374. Verdaulichkeit gekochter Milch 470. Belegzellen des Magens als Bildungsstätten der Säuren 799. Ausnützung d. Bohnen im Darmkanale d. Menschen 854. Physiologie d. Darmkanals 881. Verdauungsfermente 1054. Verh. d. salzsauren Tyrosinäthyläthers im tierischen Stoffwechsel 1055. Auftreten von Benzamid im Harn 1056. Einfl. der Alkalien auf d. Stoffwechsel, besonders d. Harnsäure 1056.
Ursprung d. Harnstoffs im tierischen Organismus 375. Milchsäurebildung u. Glykogenverbrauch i. quergestreiften Muskel 696. Milchsäurebildung und Glykogenschwund bei d. Totenstarre 882.
Physiologische Rolle d. Milchzuckers 296. Assimilationsgrenge d. Zuckerarten 296. Chloratwirkung 344. Wirkungen d. Fettsäuren und Seifen im Tierkörper 376. Wirkung d. Glykoside auf d. Organismus 376. Beziehungen zwischen chem. Konst. u. physiologischer Wirkung 465. 470. Saccharin 473. Einfl. d. Urethan, Paraldehyds, Antipyrins u. Antifebrins auf den Umsatz der Eiweifsstoffe 1057. Physiologische Wirkung des Isatropylcocaïns 1057.

VII. Medizinische Chemie.

Vergiftung durch Kohlenoxyd 149. Harngift 149. Vergiftungen durch Baumwolle, d. mit chromsaurem Blei gefärbt ist 149. Jodoform als Antiseptikum 150. Diuretische Eigenschaften d. Caffeïns 150. Einige Eigenschaften d. Saccharins 150. Antipyrinvergiftung bei einem Kinde 150. Chinojodin 151. CO_2-Ausscheidung beim Diabetiker 151. Gärungen im Magen 151. Heilung der Lungentuberkulose 151. Wurstvergiftung 296. Vorkommen v. Diaminen, sogen. Ptomainen, bei Cystinurie 296. Dithiosalicylsaures Natron II. 298. Einfl. d. Saccharins a. d. Verdauung 298. Chloroform u. Methylenchlorid 298. Spaltpilzunterss. in d. Kuhmilch 583. Pathogenese der Verdauungsstörungen d. Säuglings 584. Calciumjodid als Desinfiziens 601. Anw. d. Hydracetins 602. Methylal 602. Vergiftung durch Scorpionenöl 603. Therapeutische Anwendungen der wasserhaltigen kieselsauren Magnesiums 603. Hydroxylamin 604. 605. Giftige Wirkung des Blutserums des gemeinen Flufsaales 604. Der Harn bei Acetylphenylhydrazin-(Pyrodin-)Vergiftung u. die Heller'sche Probe 605. Vergiftung durch Benzol 605. Natur d. Aalblutgiftes 605. Vergiftung durch Stramonium 605. Einfl. verschiedener Medikamente auf d. künstliche Verdauung 606. Milchzucker als Diureticum 606. Fugugift 606. Aluminiumkanüle 606. Behandlung d. Neuralgie mit subkutanen Injektionen von Phenol 607. Funktion d. Magens bei Phthisis pulmonum 607. Magisterium bismuthi als Ersatz des Jodoforms 607. Dyspepsie die Phthisiker 607. Magenfunktion bei Phthisis pulmonum tuberculosa 607. Bakterien und Krankheitsgifte 722. Einw. d. Amara u. Aromatica auf d. Milch 855. Proteïngifte 855. Ätiologie d. Milzbrandes 856. Safraninvergiftung 856. Cystinurie 1057. Narkotische Wirkung v. Hydroxylamin u. Natriumnitrit 1060. Arsenikvergiftungen 1060. Untersuchungen über die Umbildung d. Milch bei d. Eutertuberkulose 1060. Bromvergiftung 1061.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Trinkwässer v. Pardubiz 92. Verh. einiger pathogener Bakterien im Trinkwasser 92. Unreines Tiefbrunnenwasser 93. Versuchsbrunnen in Chwalkowitz 93. Kalkmörtel und Mauerfeuchtigkeit 94. 336. Wollwäscherei 94. Kalkbrennereien 95. Abfallwässer d. Cellulosefabrik in Rattimau 95. Verunreinigung d. Werre 95. Arsenhaltiger Farbstoff in Kerzen 96. Verwendbarkeit verzinkter Eisen- und verzinnter Bleiröhren f. Wasserleitungen 96. Verzinnung von Kupfergefäßen 96. Konservierungsmittel für Fleisch 97. Wirksamkeit verschiedener chemischer Desinfektionsmittel 97. Bakteriologische Unters. der Trinkw. d. Stadt Kiel 152. Wasserleitung in Altenkirchen 152. Vork. von Zinn im Zucker 152. Verunreinigung v. W. durch Blei 152. Ursachen d. verschiedenen Beschaffenheit d. Methylkörpers d. Gersten 153. Bleivergiftung v. Kühen 153. Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Milch 153. Thiocamf 153. Anzeichen für d. Vorhandensein einer Gefahr d. Vergiftung durch CO 298. Benutzung flüssiger Kohlens. zur Best. d. Luftwechsels 299. Reinigung d. Abfallwässer 299. Magnesiakohle, ein neues Desinfektionsmittel 299. Sanitätspolizeiliche Gutachten aus d. bezirksärztlichen Praxis 336. Hygienische Gutachten 336. Bewegung d. Dampfes bei Desinfektion in Dampfapparaten 337. Desinfektion der Eisenbahnwagen 337. Hygienische Beurteilung von Kläranlagen 337. 473. Praktische Desinfektion von Abfallstoffen 338. Kellerluft u. Kellerwohnungen 338. Wasser d. Wolgareservoirs 473. Bleifreie Glasuren 474. Gutachten d. k. k. obersten Sanitätsrates über d. Bleigehalt d. Sodawassersyphonverschlüsse 474. Thiocamf 474. Gesundheitslehre 536°. Ursache d. moiréeartigen Beschlages an d. Innenwand v. Konservebüchsen 540. Flußverunreinigungen und Sterblichkeitsintensität 544. Entstehung u. Verbreitung der Krankheiten durch Milch 544. Wirkung d. Sandfilter in Zürich 607. Beurteilung v. Vegetationsschäden durch saure Gase 608. Zur Beurteilung des für häusliche Zwecke bestimmten Wassers 800. Spreewasseranalysen 800. Gefährlicher Einfl. der Bleirohre auf Leitungswasser 800. Wasserversorgung 801. Nickelkochgeschirre 803. Gesundheitliche Nachteile der Zuckerfabriken 803. Gasbadeöfen 803. Straßenbefestigung 832°. Verwendung v. Wassergas 882. Bleivergiftung durch Mehl 882. Schädlichkeit d. Koks- und Anthracitöfen 882. Schicksal der pathogenen Mikroorganismen im toten Tierkörper 884. Einfl. d. Ventilation auf in d. Luft suspendierte Mikroorganismen 884. Einw. v. Sinkstoffen auf d. im W. befindlichen Mikroorganismen 885. Reinhaltung d. Kötschaubaches bei Pößneck 979. Kanalisierung der Residenzstadt Schwerin 979. Fäulnis d. Leichname 979. Kanalisierungen v. Altenburg 980. Verunreinigung d. Walkenitz, Trave u. d. Stadtgrabens bei Lübeck 980. Chemie d. Konservenfabribation 980. Anleitung zu hygienischen Unterss. 981. Schädlichkeit der Gassperrwasser für Fische 1030.

Zusammensetzung der Milch von der Molkereigenossenschaft zu Arnheim 338. Thätigkeit d. Versuchsstation für Rübenzuckerindustrie 98. Sterilisierung der Kuhmilch 98. Künstl. Muttermilch 99. Zweite Prüfung v. de Laval's Handseparator 153. Verdorbenes Schmalz 154. Vork. v. lebenden Keimen in Konserven 154. Verwendung d. schwefligen Säure bei Herst. von Nahrungs- u. Genußmitteln 300. Keimfreie Milch 300. Die Milchkommission in Stockholm 338. Giftigkeit u. Entgiftung d. Samen von Agrostemma Githago 338. Peptone u. speziell „Papayafleischpepton" 339. Kongokaffee 608. Milch 609. Versuche mit d. Balancezentrifuge 609. Trüffeln 609. Unters. d. Mehles zum Zwecke d. Backfähigkeit 610. Fleisch-, Wild- und Fleischgemüsekonserven 804. Molkereiprodd. 806. 981. Suppen- und Gemüsekonserven 806. Euterentzündungen 807. Entfernung d. ranzigen Geschmackes a. Ölen 807. Analysen echter reiner Pfeffersorten 807. Schwankungen in d. Zus. d. Milch 807. Prüfung v. Milchzentrifugen u. Separatoren 832°. Fäulnis 885. Säuregehalt d. Mehle 886. Nahrungsmittel aus d. Kanton St. Gallen 981. Herst. künstl. Muttermilch aus Kuhmilch 981. Eine eigentümliche Brotkrankheit 981. Ranzidität d. Speisefette 1031. Zus. d. Milch u. einige Umstände, welche d. Entrahmung beeinflussen 1031. Erneute Feststellungen d. Unterschiedes zwischen Vor- u. Nachmilch 1031. Unterss. über Fleischextrakte 1031.

Neue Verfälschung d. Safrans 99. Fälschungen d. Safrans 99. Grobe Fälschung d. Safrans 99. Nahrungsmittelfälschung. in England 154. Kunstkaffee 154. Nahrungs- und Genußmittelfälschungen

302. Neue Prüfungsmethoden u. Fälschungen v. Kaffee 341. Pfefferverfälschung 474. Verwendung von Kunstkaffee 886. Analyse verschiedener Sorten Olivenöle 886. Gefährliche Fälschung v. Zuckerwerk 982. Fälschungen von Nahrungsmitteln in Hamburg 982. Gefälschter Safran 982.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Wismutoxyjodid 99. Bereitung der Benzoës. aus Harz 99. Senegawurzel 100. 1034. Bestandteil d. Scutellaria lanceolaria 100. Thymolquecksilberacetat 101. Kresotins. 101. Ungnadiaöl 101. Jacobi's thymolisiertes Kresolphenol 102. Kreolin und seine wirksamen Bestandteile 102. Zus. d. Macassaröles 154. Unterscheidung des Resorcins v. Carbol- u. Salicyls. 154. Tanghinin 155. Sublimatseife 155. Chloroform 155. Fälschung v. Medikamenten in Frankreich 155. Neue Anwendung d. Jods 156. Mandelmilchextrakt 156. Bestandteile d. Lycopodiumöles 156. Strychnos Ignatii 224°. Ozonw. 341. Zincum oxydatum purum Ph. Germ. II. 341. Quecksilberverbb. d. Phenole 342. Mitteil. a. d. chemischen Laboratorium 342. Zinc. oxydat. pur. arsenhaltig 342. Methacetin 343. Hydrargyrum benzoicum oxydatum 343. Quecksilbersalicylate 343. Thiol und Ichthyol 343. Sterilisierte u. nicht sterilisierte Injektionen 343. Lösungsmittel für Naphtol 343. Unterss. gelber Chinarinden 344. Schnelle Unterscheidung des Guajakols v. Kreosot 344. Ameisenspiritus 541. Alkaloidgehalt d. Brechnüsse 541. Ferrum reductum 541. Haltbarkeit d. Jodoformlsg. 542. Bittermandelw. 542. Unters. v. Bromkalium 559. Einw. d. Kälte zur Darst. d. Extrakte 560. Extractum Malti 560. Zinc. oxydatum 560. Chloralamid 560. Darst. pharmazeutischer Extrakte 560. Prüf. v. Zincum oxydatum purum 560. Morphin in Mandelw. 561. Einw. v. Jod auf Antipyrin 561. Löslichkeit d. Phenacetins 561. Einfl. d. Antipyrins a. die Löslichk. des Chinins 561. Cantharidinbest. 562. Wechselwirk. zwischen Antimonoxyd, Glycerin u. Orangenblütenw. 562. Camphorphenole 562. Lycopodiumöls. 562. Zus. d. Traganths 562. Einwirk. v. Chloralhydrat auf Glas 562. Verh. d. Glases zu alkoholischen und ätherischen Fll. 563. Seifen 580. Blatta orientalis 582. 991. Geschichte d. Eucalyptushonigs 582. 991. Indifferente Eisenoxydverbb. 673. Herst. v. künstl. Moschus 720*. Pharmazie bei d. alten Kulturvölkern 766. 767. 989. 1032. Löslichkeit einiger Alkaloide und deren Salze in chemisch reinem, absolut. Äther 767. Kreolinfrage 767. Alkaloide des Leberthrans 767. Glykoside enthaltende Droguen 768. Zur Prüfung v. Flor. Chrysanthem. cinerariae folii 769. Morphinhydrochlorid u. Bittermandelw. 769. Neue Methode d. Phenacetinfabrikation 769. Unsere Verbandstoffe v. textilchem. Standpunkte 770. Glycerin 990. Somnal 990. 1033. Bromäthyl 990. Sulfonalhomologe 990. Selbstoxydation der Solutio arsenicalis Fowleri 990. Unterphosphorige Säure als ein Lösungsmittel für Strychnin und Morphin 990. Krystallisiertes Digitalin 991. Urtica urens und Urtica dioica 991. Chloroform 991. Nufsöl, blond 992. Urtica pilulifera 992. Verpackung u. Aufbewahrung v. Sublimatverbandstoffen 992. Ferrum phosphocitricum crystall. 1032. Methode, zersetztes Ammoniumjodid zu entfärben 1032. Balcam 1033. Neuere Schlafmittel 1033. Jambul 1033. Verwendung von unechtem Blattgolde 1033. Strophantus hispidus 1034. Flüchtige Fettss. d. Butter 339.

X. Agrikulturchemie.

Dünger.

Löslichkeit phosphorärmerer Thomasschlacke 157. Nitrate im Regenw. d. Tropen 156. Düngerwert einiger Seestrandprodd. 158. Torfstreudünger 248*. Wert d. schwefelsauren Ammoniaks für d. Ackerbau 845. Wert verschiedener stickstoffsammelnder Pflanzen 346. Proben aus d. neuerlich aufgedeckten Kalisalzschichten im Salzwerk Inowraczlaw 475. Ausnutzung d. Kalisalze 475. Zus., Behandlung u. Anw. v. Fäkalien als

Dünger 982. Zus. v. Torfdünger 983. Düngungsverss. mit Feldspat, löslichen Kalisalzen u. Thomasschlacke 983.

Bodenkunde.

Zus. d. wäss. Lagg. an d. Oberfläche des Bodens 157. Böden Riga'scher Stadtgüter 346. Kohlensäuregehalt d. Bodenluft 346. Nitrifikationsprozefs in Rücksicht auf d. Bodenkultur 347. Versuchsstation, Verhältnis d. Meteorologie zum Pflanzenwachstum 352°. Salpeters. im Regenw. 476. Gehalt d. Regenw. von Rothamstedt an Salpeters. 504. Moos- u. Moorerde 505. Beziehungen d. atmosphärischen Stickstoffs zur Ackererde 505. 770. Fixierung des N durch Ackererde; Einfl. d. Elektrizität 564. 565. Bildung v. NH_3 u. flüchtige Stickstoffverbb. aus Ackererde u. Pflanzen 771. Seeschlamm 771. Nitrifikation d. NH_3 771. Einfl. d. unbewachsenen Bodens, d. Gipses u. d. Thones auf d. Konservierung des N, die Fixierung v. NH_3 u. d. Nitrifikation 772. Boden d. Trüffelbeete 983. Die Bodenluft 984.

Kulturversuche.

Gehalt d. Getreidesamen an Kleber 159. Vegetationsverss. mit Zuckerrüben 159. Künstliche Kreuzungen d. Getreidearten 160. Wachstum d. Weizens 348. Düngungsverss. 348. Wirkg. d. Bodens u. d. Düngung a. d. Verbrennlichkeit des Tabakes 352°. Wirkg. d. Erdbedeckung a. d. Wachstum der Hopfenreben 352°. Anbauverss. mit Kartoffelsorten 352°. Düngungsverss. 432°. Einfl. d. Phosphors.- u. Stickstoffdüngung a. d. Gröfsenverhältnisse d. Zuckerrübe 432°. Anbauwert verschiedener Zuckerrübenvaritäten 432°. Anbauverss. d. deutschen Kartoffel 432°. Weizenkulturversuche 432°. Kopfdüngung mit Chilisalpeter 432°. Wirkg. d. Phosphatea. Cerealien 432°. Anbauverss. mit Kartoffelorten 432°. Düngung durch Mais 432°. Kartoffelanbauverss. 432°. Verseuchung d. Tabaksbodens 722. Erster Jahresbericht d. kaiserl. brasilianischen landwirtschaftlichen Veruchsstation 773 Ammendienste d. Mutterkartoffeln 773. Einw. d. Phosphate auf d. Kultur d. Getreidearten 773. Physiologie d. Zuckerrübe 1035. Assimilierbarkeit d. Phosphors. in d. Thoschlacken 1036.

Futtermittel and Fütterungsversuche.

Zus. u. Verdaulichkeit einiger Futterstoffe 160. Futterwert d. Weifswurms 160. Unterss. v. verschied. Grünfutterstoffen 349. Einfl. d. Futters a. d. Zus. d. Butter 349. Zers. organischer Ammoniakverbb. in Sulfofuttermitteln 349. Heu v. Stechginster 350. Konservierung v. Grünfutter mittels Schwefelkohlenstoff 432°. Zubereitung d. Futters 432°. Zucht von Kälbern 432°. Die süfse Kassave 476. Indische Ölkuchen 488°. Nährwert v. Münchener Malzkeimen 488°. Verwertung d. Diffusionsrückstände u. die Schlämpe 488°. Jahresbericht d. milchwirtschaftlichen Versuchsstation u. Lehranstalt zu Kiel 773. Wirkg. d. Alkohols bei Herbivoren 984. Erzeugung v. Muskelfleisch 1037. Bedeutung d. Cellulose als Nährstoff 1037. Analyse v. Nahrungsmitteln 1037. Eiweifssparende Wirkg. organischer Säuren 1061. Nährwert verschiedener Eiweifskörper 1062.
Ernährung sehr milchreicher Kühe 488°. Einfl. d. Cellulose a. d. Eiweifsumsatz beim Wiederkäuer 1038.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogie.

Allgemeines.

Chemisch-mineralog. Betrachtungen 659. Künstliche Darst. von Mineralien 883. Beiträge zur Mineralsynthese 886.

Krystallographie.

Krystallisation 161. Krystallform d. Bromboriums 161. Neues Vorkommen von Gyrolith 664. Totalreflexion 832°. Hemiedrische Entwickelung monokliner Krystalle 887. Molekularbeschaffenheit der Krystalle 931.

Spezielle Mineralogie.

Krystallformen d. Baryt v. Valsugana 162. Lenzinit 162. Neuer Quarzzwilling 162. Verteilung u. Ursprung d. Phosphors in d. Stein- u. Kannelkohle 162. Zus. und Eigenschaften d. Steinkohle 162. Galmeivork. auf sekundärer Lagerstätte bei Nowa Góra 162. Ätzfiguren an Steinsalz u. Sylvin 163. Vork. v. Eklogit bei Frankenstein 163. Kröhnkit 163. Leverrierit 164. Natürliche Bariumsulfate 164. Eisenglanz v. Bom Jesus dos Meiras 164. Nephelinit v. Rougiers 164. Albit von Morro Velho 164. Platinhaltiges Nickel-

erz v. Kanada 165. Beiträge zur Mineralogie Tirols 262. Axinit im Harze und d. chem. Zus. dess. 262. Karyopilit 476. Urao 477. Zus. d. Steinsalzes v. Rumänien 477. Flinkit 477. Flufsspat, Opal, Bernstein u. Diamant 479. Bildung u. Umwandlung v. Silikaten 479. Plattnerit v. Idaho 479. Krystallformen der Trona 479. Kordierit führender Andesit 482. Tachylyt d. Viktoria Park bei Glasgow 566. Uranhaltige Skapolith-Glimmerschiefer v. Joachimsthal 566. Bildung d. Natronsalpeters a. Mutterlaugensalzen 576. Natur d. Fichtelits 668. Silikatformeln 676. Kobellit 887. Neue Flächen am Quarz 887. Neue amerikanische Mineralvorkommen 888. Wiluit 889. Messelit 889. Kaliborit 890. Megabasit 890. Mährischer Kalkstein 890. Atakamit in Chile 891. Anthochroit 891. Gediegen Blei 891. Ein chilenisches Manganerz 892. Mineralogische Funde in Tarapacá 892. Pleonectit 892. Mineralische Prodd. d. Vereinigten Staaten 1887 929. Savit v. Montecatini 932. Natrolith aus d. Venetianischen 932. Türkislager bei Nischapur 932. Unters. einer rötlich gefärbten Kupferschlacke mit künstlich gebildetem Cuprit 932. Mineralogie d. French Creek Minen 932. Topaskrystalle aus d. Goldseifen d. Gebietes d. Orenburger Kosaken 932. Mineralien aus d. Staate New-York 932. Natrolith v. Montecatini 932. Zeolithe v. Montecchio maggiore 933. Einige neue interessante Natrolithkrystalle v. Mte. Baldo 933. Francolit 933. Gmelinit aus d. Venetianischen 933. Pyrrhoarsenit von Sjögrufvan 933. Krystallform d. Apophyllites von Montecchio maggiore 933. Natrolith vom Mte. Baldo 933. Cer- u. Ytterphosphatmineralien Norwegens 934. Tertiäre Ophiolithe in Toscana 934.

Geologische Chemie.

Darst. d. Geisererscheinungen 892.

Gesteine.

Zinnwald 162. Granatgneis und Graphitschiefer bei Gadernheim 165. Geolog. Verhältnisse des Wechselgebietes 166. Phosphatische Kreide von Beauval 263. Einige Gesteine der „Maures“ 263. Granite d. Fichtelgebirges u. ihre Umwandlungsprodd. 483. Einige paläolithische Gesteine d. Fichtelgebirges 484. Vorkommen eines Leucit führenden Gesteines in d. Absarokarange 485. Petrographische Notizen aus d. Salzburger u. Tyroler Alpen 485. Chemische Zus. d. obersten Keuperschichten bei Erlangen 485. Olivinfels Peridotit aus Pike County 486. Lateralsekretionstheorie 486. Eruptive Gneisgranite aus d. Gebiete d. Harzburger Gabbro 488. Hornblendeschiefer u. gebänderte krystalline Schiefer von Lizard 566. Wachstum v. Krystallen in Eruptivgesteinen nach deren Erstarrung 566. Tertiäre Vulkane der westlichen schottischen Inseln 567. Äolische Entstehung d. Löfs 575. Mechanische Gesteinsumbildungen aus d. nordschweizerischen Alpen 577. Gletscherspuren im Schwarzwalde 675. Gesteine der Umgebung v. Lanmeur 890. Veränderung in d. Lava d. Vesuvs 894. Geologische Beobachtungen im Altvatergebirge 935. Zur geologischen Kenntnis d. südlichen Rhön 935. Norwegische Erzlagerstätten 936. Auswerfung v. Naphta bei Baku 936. Sektion Collmnitz 1063. Zeolithe in den Gneisen der Haute-Ariège 1063. Sektion Riesa-Strehla 1064. Sektion Hirschstein 1064. Sektion Tanneberg 1066. Eruptivgesteine des Allgäu 1067. Reisebericht aus d. Gebiete d. mährischen Hohe-Haide-Hirschkammzuges 1068. Mineralogie u. Petrographie Brasiliens 1068.
Die Naphtafelder v. Wictrzno 568. Schalen- u. Kalksteinbildung 1063.
Entstehung d. festen fossilen Brennstoffe 894. Fossiles Holz 895. Leimgehalt in Knochen aus d. Diluvium 895.

Wässer.

Stickstoffgehalt verschiedener Wassersorten in der Umgegend der Versuchsstation Wageningen 167. Kohlensäuregehalt d. Thermalsoolbäder im Bad Nauheim 166. Wasser d. Germaniabrunnens zu Schwalheim 166. Mineralwasser aus Kamerun 166. Mineralquellen Bosniens 264. W. d. Therme v. El-Hamma 488. Arsenhaltiges Mineralwasser von Court St. Etienne 568. Chem. Unters. des W. d. neuen (Ottilien-)Quelle in Suhl 568. Ursprung d. artesischen Brunnen in der französischen Sahara 568. Absätze von Bariumsulfat aus Grubenwässern 568. Berliner Soolquellen 617. Entstehung d. Grundwässer 676. Ptomaïnvergiftung 690. Zus. d. Thermalwasser d. Quelle Hammam-es-Salahin in d. Oase Biskra, Algier 895. Die hydrographischen Verhältnisse in Oberfranken 896. Analyse des Hauptbrunnens zu Münster a. Stein 896. Aachener Sattel 937. Agramer Wasserleitung v. geologischen u. hydrographischen Standpunkte 1069.

Meteorite.

Meteorit aus einem Boden in Algier 167. Meteoreisen aus d. Distrikt Nejed 937. Meteoreisen mit krystallischem Chromit aus Greenbrier 937. Meteoritensammlung in Berlin 1069.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Kapillaranalyse 52. Tabellen zur Analysenberechnung 224°. Spez. Gewichte v. was. Legg. 506. Best. d. Schmelzpunktes d. Fette 808.

Reagenzien und Apparate.

Verhalten d. Silikate im Phosphorsalz 53. Methylorange 53. Reine Chemikalien 190. Nitroprussidnatrium als Reagens auf kaustische Alkalien und alkalische Erden 376. Natriumcarbonat 377. Zur Verwendung v. Ammoniaknormallaugen 377. Prüfung d. Reagenzien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit 377. Reinigung d. Lackmusfarbstoffes 507. Best. d. spez. Gew. von Früchten u. Wurzeln 617. Neue Verwendung des H_2O_2 in d. Analyse 857. Magnesium als Reagens 987.

Neue Apparate zur Analyse d. Öle 1070. App. zur Butteranalyse 266.

Spektralanalyse.

Spektrokolorimetrische Eisen-, bezw. Rhodanbest. 808.

Elementaranalyse.

Elementaranalyse flüchtiger Fll. im Sauerstoffstrom 508. Methode, Wasserstoff u. Stickstoff gleichzeitig zu bestimmen 508. Neuerungen bei gebräuchlichen Verbrennungen 697.

Gasanalyse.

Gasanalyse 190. Anw. d. Kaolinkugeln u. d. Salet'schen Pipette bei der Gasanalyse nach Bunsen 698.

Bodenanalyse.

Internationaler Chemikerkongreſs, Analyse v. d. Ackererden 987.

Wasseranalyse.

Einige Verss. mit der Seifenlsg. 191. Bakteriologische u. mikroskopische Wasseruntersuchungen 266. 992. Trinkwasseranalysen 508. Wasseranalyse 992.

Elektrolyse.

Anw. der Elektrolyse zur quantitativen Analyse 54. Elektrolytische Trennung von Cd u. Zn 802.

Maßanalyse.

Maßanalyse 877. Seifenlsg. für Clarke's Wasserprüfungsmethode 808. Einstellung von Silberlsg. 938.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochmische Reaktion auf tierischen Schleim 191. Mikrochemische Reaktion d. normalen menschlichen Fettgewebes 509. Sublimatcosinlsgg. 509. Vorkommen der Pektinverbb. in den Pflanzen 988. Mikroskopischer Nachw. von Blut 993.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloïde.

Nachw. von Sulphiden, Cyaniden, Ferrocyaniden, Ferricyaniden, Chloriden, Bromiden u. Jodiden 699.

Best. des O in W. 509. 1071. Sauerstoffbest. im W. 699. 858. Nutzbarmachung des Sauerstoffs d. Luft 998. Fabrikation von Sauerstoff mittels Bariumsuperoxyd 1000.

Best. d. Schwefels. bei Ggw. v. Eisen 56. Best. d. Schwefels in Pyritabbränden 56. Best. des Schwefels im Eisen 191. Wiborg'sche kolorimetrische Schwefelbestimmungsmethode 192. Unterss. über d. Fabrikation d. Schwefels. 510. Best. von Schwefels. bei Ggw. v. Eisen 700. Aufschließung v. Sulfiden 700. Schwefelbest. im Pyrit 700. Pyritanalyse 701. Aufschließung des Pyrits im Sauerstoffstrome 701. Best. des Schwefels bei Ggw. v. Eisen 702. Nachw. v. Natriumdicarbonat 996.

Nachw v. Cl, Br, J und S in organischen Substanzen 266. Nachw. v. freiem Cl in Salzs. 510. Best. d. freien Salzsäure im Magensafte 510. Best. der freien Salzs. im Mageninhalt 611. Best. v. Chlor im W. 858.

Best. v. Jod durch Eisenchlorid und Verflüchtigung d. Jods 511. Nachw. v. Jod 809.

Best. d. organ. N nach Kjeldahl 57. Best. d. Salpeterstickstoffs durch Ferrosulfat 57. Best. des organ. Stickstoffs im W. nach Kjeldahl 192. Best. des organ. N in Wässern 192. Best. des Stickstoffes nach der Kjeldahl'schen Methode 511. Best. d. Salpetersäurestickstoffs nach d. Kjeldahl'schen Methode 511. Best. d. Stickstoffs im phosphors. Ammonmagnesium 611.

Kolorimetrische Methode zur Best. d. Nitrate in d. Trinkw. 192. Best. der salpetrigen Säure neben Salpetersäure 192.

Reaktionen d. salpetrigen u. Salpeters. 809. Nachw. u. Best. d. Stickstoffsäuren in d. Trinkwässern 939.
Best. v. Ammoniak durch Destillation 702. Dynamische Theorie d. Best. d. Eiweifsammoniaks 858.
Best. v. Phosphors. mineral. Ursprunges 57. Best. v. Phosphors. bei Ggw. von Kiesels. 57. Fällung d. Magnesia 512. Analysen v. konz. Superphosphaten 611. Analyse d. Phosphate 809. Best. der Phosphors. in d. Thomasschlacke 810. Best. d. Phosphors im Phosphorzinn 939.
Best. d. Arsens 58. Quantitative Trennung v. Arsen u. Antimon 59. Nachw. kleinster Mengen Arsen 193. Nachw. v. Arsen in Tapeten und Gespinnsten 266. Arsennachweis 378. Arsenbest. im Eisen 379. Prüfung d. Liquor Kalii arsenicosi 612. Nachw. d. Arsens 674.
Nachweis d. Antimons 675. Elektrolyt. Best. d. Antimons 810.
Genaue Best. d. CO_2 u. Feuchtigkeit in d. Luft 193. Best. v. W. u. Kohlens. in natürl. und künstl. Salzen 193. Best. d. Kohlens. nach d. Volum 378. Kohlensäurebest. im Trinkw. 379. Best. d. Kohlenstoffes in den Eisensorten 512. Kohlens. im Trinkw. 1072.
Best. des Si und Fe im Kryolith 193. Analyse v. Gläsern 379. Best. d. Si im Gufseisen 512.
Best. d. Bors. im Weine 939.

Metalle.

Mafsanalytische Best. v. Na_2CO_3 neben NaOH 194. Nachw. u. Best. v. $NaHCO_3$ in d. Milch 512. Best. v. Natriumdicarbonat in d. Milch 939.
Lithiumsulfat u. Prüfung v. Lithiumcarbonat 60.
Reduktion d. Bariumsulfates beim Glühen desselben mit d. Filter 60.
Best. d. Kalkes in Erden 194. Kalkbest. bei Ggw. v. Phosphors., Eisen, Thonerde u. Mangan 302.
Analyse d. schwefels. Thonerde 60.
Unters. d. Berlinergrüns 60. Nachw. kleinerer Mengen v. Fe in Mineralien 194. Kupfervitriol als Indikator 811. Analyse d. Schwefelammoniumniederschlags 939.
Natriumhypophosphit u. Best. d. Chroms u. Kupfers in Eisen u. Stahl 60. Best. d. Chroms im Eisen u. Stahl 194. Best. d. Chromgehaltes in Eisen u. Stahl mittels Titrierens 194. Best. kleiner Mengen Chrom u. Barium 811.
Einfl. des Cu a. d. Best. des Fe in Eisenlegierungen 61. Einw. v. Eisenchlorid auf KJ 612. Best. d. Eisens im Blute 812.
Best. d. Zinks in manganhalt. Flugstaube 61. Mafsanalyt. Zinkbest. 195. Zuckernachweis im Harn 812.
Fehlerquelle bei d. Trennung geringer Manganmengen von viel Kalk durch Schwefelammonium 513. Fällung von Mangan als Hyperoxyd 859.
Trennung von Kobalt u. Nickel 62.
Mafsanalytische Best. von Nickel 195. Trennung u. Best. v. Nickel u. Kobalt 613.
Zinn-Blei-Legierungen 513.
Dokimastische Best. v. Blei in Abgangsprodd. 302. Trennung v. Wismut und Blei 939.
Mafsanalytische Best. d. Ag, Hg u. Tl mittels KJ 514.
Nachweis von Hg in tierischen Sekreten 62. Nachw. v. Hg in Mineralien 62. Best. des Thalliums u. des Quecksilbers 195. Elektrolyt. Trennung d. Hg von Cu 195. Auffindung d Quecksilbers in organ. Fll. 614.
Best. d. Kupfers in Legierungen 379. Trennung des Cu von Sb 380. Fällung d. Cu als Sulfocyanid bei d. Analyse 614. Best. d. Kupfers im Kupfervitriol 614. Best. d. Kupfers auf mafsanalyt. Wege 703. Best. d. Kupfergehaltes manganhalt. Geschicke 813. Best. des Kupfers mittels Cyankalium 813. Best. d. Cu mit KCy 860.
Best. v. Kadmium in dem bei der Zinkfabrikation gewonnenen Kadmiumstaube 940.
Wolframbest. in metallischem Wolfram 514.
Nachw. v. Tantal u. Niob 62.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Best. d. Asche 63. Veraschung d. Zucker u. Sirupe ohne Schwefels. 63. Schmelzpunktbest. 703. Analyse d. Düngemittel und Futtermittel 938. Aschenbest. im Rohrzucker 940. Aschenbest. im Zucker 994.

Reagenzien.

Farbenreaktion d. Nelkenöles mit Anilinsulfat 63. Reagens auf Galle im Harn 380. Salicylsulfons. als Eiweifsreagens 703. Neues Reagens für Rohrzucker, Traubenzucker u. Pyrogallol 860. Neues Reagens auf Holzstoff 941.

Reaktionen gewisser Stoffe.

Färbung organ. Substanzen mit Sulfocyans. 196. Bedeutung d. Diphenylaminrk. bei d. Prüfung d. Weines 196. Bedeutung d. Diphenylaminrk. für die Unters. d. Milch 196. Farbenreaktionen u. Alde-

hydnatur d. Holzes 197. Reaktionen d. Kreatinins 197. Einw. d Phenole und Salze d. aromat. Amine a. Derivv. des Allylbenzols 267. Rkk. der Öle mit Silbernitrat 380. Neue Rk. d. Eiweifskörper 380. Farbenrk. d. Cocaïn. mur. 515. 703. Verh. d. Chinabasen gegen Xylol und das Mayer'sche Reagens 615. Best. d. Alkaleszenz d. Blutes 615. Farbenrk. d. Cocaïnum muriaticum 703. Farbenrkk. einiger Phenole 704. Wertbest. v. rohem Cocaïn 813. Zur vermeintlichen Farbenrk. d. Cocaïn. mur. 814. Naphtylamin als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd 814. Best. der Nitrite 814. Farbenrk. d. Cocaïns 814. Cocaïn 814. Vermeintliche Cocaïnrkk. u. Hygrin 994.

Prüfung und Reinheit.

Verunreinigungen d. Handelssalicylss. und deren Nachw. 198. Prüfung d. äther. Öle 303. App. für Spiritus ätheris nitrosi 815. Prüfung d. Cassiaöles 941. Prüf. d. Ricinusöles 995. Prüf. d. Palmen- u. Copraöles 704.

Nachweis bestimmter Substanzen.

Prüfung des Rotweines auf fremde Farbstoffe 63. Harnzuckernachw. durch Phenylhydrazin 198. Van Deen's Blutprobe u. Vitali's Eiterprobe 199. Nachw. d. Harnzuckers 199. Nachw. v. Harzöl und Harz 199. Erkennung fremder Farbstoffe 200. Probe auf Antipyrin 200. Die Milch 203. Kochenille im Weine 381. Fehling'sche Pastillen 381. Extraktion d. Farbstoffes aus d. Weine 381. Nachw. v. Raffinose 381. Reaktionen, welche zur Feststellung d. Ggw. freier Salzsäure im Magensafte dienen 382. Nachw. v. Saccharin 615. Nachw. v. Wasserstoffsuperoxyd in lebenden Pflanzenzellen 615. Phanofuchsin 616. Auffindung der fremden Farbstoffe im Weine 616. Methoden zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine 705. Nachweis des Terpentins im Lärchenterpentin 705. Leichtes Verfahren, Ceresin, Ozokerit u. Paraffin im Bienenwachse nachzuweisen 815. Nachw. v. Blut bei forensischen Unterss. 816. Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins 942.
Methacetin 707. Unterscheid. v. Strychnin u. Exalgin 816.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Zuckerstoffe 200. Best. d. Raffinose im Rohrzucker 201. Wasserdigestion 201. Einfl. d. Bleiessigniederschlages a. d. Polarisation 201. Best. des Dextrins in d. narkotischen Extrakten 202. Stärkebestimmungsmethoden 202. 389. Methode zur Best. d. Fettes in d. Milch 203. Short's Methode d Milchfettbest. 204. Zentrifugalmilchprüfer 204. Fettbest. in Buttermilch 204. Kranometer 205. Hilfsapp. zur Soxhlet'schen Fettbestimmungsmethode 205. Absorption von Jod durch Butterfett 205. Best. d. löslichen und unlöslichen Fettss. in d. Butter 205. Unters. der Fette 205 Glycerinbest. im Weine 206. Best. des Alkaloidgehaltes in den Cocablättern 206. Nachw. u. Best. d. Fuselöles 207. Blutverdächtige Masse in d. Brandasche Harnstoffbestimmungsmethode 208. Best. d. Harnstoffes im Blute und in d. Muskeln 208. Best. d Gerbstoffes im Sumachextrakte 208. Best. d. Gerbstoffes im Thee 208. Analyse weinsäurehalt. Rohmaterialien 209 Anw. d. Trichloressigs. in d. physiologisch-chemischen Analyse 268. Wasserdigestion 268. Säurebest. im Mageninhalte 268. Butterfettunterss. nach Reichert-Wollny's Methode 303. Best. d. Fettgehaltes in geronnener Milch 303. Best. d. Formaldehydes 303. Unterss. d. flüchtigen Fetts. d. Butter 304. Harnsäurebest. nach Fokker-Salkowski 382. Best. von Methoxyl 383. Analyse der Fette und Öle 384. Glycerinbest. in Wein u. Bier 384. Best. d Fettes in der Milch 385. Analyse d. Butter 386. 387. Mafsanalyt. Best. d. Fettes in d. Milch 386. Kupferlsgg. zur Best. d. Glykose 389. Rasche Best. zuckerartiger Substanzen durch Zehntelkupferlsg. 390. Gleichzeitige Best. d. Saccharose u. Raffinose 390. Alkohol- oder Wasserpolarisation 391. Rübenanalysen 391. Pipette für Zuckersäfte 506. Methode zur Best. d. Harnstoffes 515. Best. d. Harns. im Harn 515. Harnanalyse in der Praxis 515. Menge d. flüchtigen Fettss. im Butterfette 517. Analyse d. Methylaniline 517. Best. d. Fettes d. Milch 517. Bemerkung zu einer Arbeit von Johnstone 518. Buttergesetz u. Butterunters. in Holland 518. Butterunters. 518. Stand d. italienischen Unterss. d. flücht. Fetts. d. Butter 519. Best. des Fettgehaltes d. Milch 519. Best. d. Galaktose 520. Best. d. spez. Gew. von Butterfett 520. Best. d. Caseïns durch $CuSO_4$ 521. Best. v. Chinin und Cinchonidin in d. Chinarinden 521. Nicotinbest. in Tabaken 521. Best. d. Verhältnisses von Strychnin zum Brucin in d. Strychnospräparaten 541. Morphin 542. Alkaloidbest. in chlorophyllhaltig. Extrakten 542. Chlorophyllbest. in Ex-

tractum filicis 580. Unters. v. Extrakten 581. Rheometrische Methode zur Best. d. Aschengehaltes v. Zuckerprodd. 707. Best. d. Formaldehydes 707. Tabelle z. Ermittelung v. mehr als 10 prozent. Invertzucker 709. Birotation d. Arabinose 710. Best. d. Zuckers u. polarimetrische Unterss. bei Süfsweinen 710. 818. Darst. eines Soldaini'schen Reagens v. konstanter Zus. 711. Best. d. Rohrzuckers neben erheblichen Mengen von Invertzucker u. Raffinose 711 Diastasebest. in Diastasemalzextrakten 712. Ausführung d. Jodprobe 713. Lupulinbest. im Hopfen 714. Fehlerquelle beim Nachweise u. d. Best. d. Albumins 714. Best. d. Morphingehaltes d. Opiums 715. 716. Reichert's Butterprobe 716. Flüchtige Fettss. d. Butter u. d. Käses in d. Niederlanden 716. Quantit. Reindarst. d. Cellulose 721. Glycerinbest. in Süfsweinen 816. Best. d. Harns. im menschlichen Urin 817. Fettbest. in Molkereien 817. Einw. v. Luft u. Wärme a. den Gerbstoff d. Weidenrinde 819. Nachweis v. Pflanzenölen im Schweineschmalz durch Brom 819. Papierbrei bei der Best d. Trockensubstanz 820. Best. d Zuckers durch d. Inversionsmethode 860. Zuckerbest. nach Fehling 861. Morphinbest. 942. Analyse d. Rums 943. Opt. Analyse d. Öle u. d. Butter 943. Analyse d. Methylaniline 943. Rechtsdreh. Naturhonig 944. Best. freier Weins. im Essig 944. Best. d. Gerbstoffes mit Chamäleon 945. Best. d. Glycerins 995. Best. d. Chlorophylls 996. Best. des Morphingehaltes des Opiums 997. Best. d. Alkaloidgehaltes 997. Milchanalyse 998.

Gerichtliche Analyse.

Cyanquecksilber u. sein chemisch-toxikologischer Nachweis 391. Nachw. d. Cyanverbb. in forensischen Fällen 717. Gerichtlich-chemischer Nachw. v. Opium 717. Nachw. d. Colchicins in Leichen 718. Beiträge zur forensisch-chemischen Analyse 1072.

Technische Analyse.

Wertbest. des kaustischen Natrons 209. Technische Analyse rohen Natriumsulfids 211. Ferrocyanbest. in gebrauchter Gasreinigungsmasse 211. 513. Nachw. d. Verunreinigungen d. Alkohole durch $KMnO_4$ 212. Jodprobe 212. Prüfung v. Oleïn d. Handels a. Leinöls. 213. Brechungsexponenten einiger Öle u. Fette 213. Analyse d. Türkischrotöle 214. Prüfung d. Verhaltens d. Schmieröle bei niederen Wärmegraden 214. Unterscheidung v. Weizen- u. Roggenmehl in Backwaren 215. Prüfung v. fetten Ölen 215. Best. v. Indigotin f. Handelszwecke 217. Wertbest. d. Indigo 217. Best. d. Glyceringehaltes in Rohglycenen 217. Prüfung d. Blauholzextraktes 218. Gewürzunters. 218. Mikroskopische Papierprüfung 218. Best. d. Holzschliffes im Papier 218. Das freie Alkali d. Seife 269. Erkennung v. Baumwollsamenöl im Olivenöl 392. Entdeckung v. Baumwollsamenöl in Fetten 515. Kondensierte Milch u. Best. d. Caseïns u. Milchalbumins 521. Prüfung d Maschinenschmieröle 522. Nachw. v. Mineralöl in fetten Ölen 522. Nachw. v. W. in zähflüssigen Ölen 522. Flammpunktsprüfung v. Mineralschmierölen 523. Mittel, um eine künstl. Färbung d. Seide zu erkennen 523. Nachw. v. Jute in Leinen oder Hanfgewebe 523. Indirekte Rübenanalyse 524. Unterscheidung v. Obst- u. Rübenkraut 525. Unters. v. Pfeffer 524. Best. d. Extraktes im Weine 524. Mitteilungen aus d. Gerichtspraxis 617. 671. Unters. v. roher Carbols. u. Kreosotöl 718. Nachw. v. Baumwollsamenöl i. Olivenöl 719. Best. d. Leinkuchenfettes 719. Rasche Prüfung v. Talg u. festen Fetten, die mit Talg versetzt sind 719. Wertschätzung d. Wiesenheus 722. Best. v. Baumwollsamenöl i. Schweineschmalz 820. Nachw. v. Sesamöl 820. Apparate zur Unterss. d. Fette 861. Wachsunterss. 946. Unterss. v. Kakaoerzeugnissen 946. Prüfung d. Pfeffers 946. Best. v. Berlinerblau in alten Gasreinigungsmassen 998. Techn. Analyse d. Wolframits 998.

Verfälschung d. Pflanzenöle 475. 863. 864. Nachw. v. Verfälschungen ätherischer Öle 864. Nachw. v. Erdnufsöl im Leberthran 946.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Kesselsteinbildung in Schiffskesseln 417. Kohlensäure-Industrie 525. Zerstörungserscheinungen an Kesselblech 820. Korrosionen in Dampfkesseln 821. Erzeugung u. Verwendung v. Kälte 832.

Bergbau.

Schlagwetterentzündungen 224. Verhalten

brisanter Sprengstoffe geg. Schlagwetter 224°. Zündmethoden für Schlagwettergruben u. d. Joh. Lauer'sche Friktionszündung 224°. Absaugen d. Grubengases auf d. Königsgrube im Wurmreviere 224°.

Metalloide.

Gewinnung v. Sauerstoff u. Stickstoff aus atmosphär. Luft 351*. Fabrikation v. Sauerstoff 998. 1000.

Moderne Theorien d. Bleikammerprozesses 103. Reaktionen in d. Bleikammer 103. Desarsenierung der Kammersäure 167. Pyritofengase 167. Vorschläge zu einer Verbesserung d. Schwefelsäurefabrikation 417. 947. Schwefelsäure, Sulfat, Leblanc-Soda 1039. Verteilung d. Fl. in Gay-Lussac-, Glover, Salzsäure-Türmen 1040.

Darst. v. Chlor u. Chlorkalk 351*. Darst. v. Salzs. u. Chlor 720*.

Erzeugung d. Ammoniaks aus Melasserückständen 224*. Zur Gewinnung von Ammoniak 821.

Behandlung kalkreicher Phosphate mittels schwefliger Säure 350*.

Erzeugung v. Wasserstoffgas auf trockenem Wege 64*. Wasserstoffsuperoxyd, dessen Bereitung u. Unters. 103.

Darst. u. Reinigung d. CS_2 224°. Best. d. Kohlens. in d. Ackererden 947.

Alkalien, Glas, Salz etc.

Darst. v. Schwefelnatrium u. Schwefelkalium 830*.

Löslichkeit d. Sulfide im Glase 418. Glasfluss 418. Einfl. d. Zus. d. Glases auf seine Eigenschaften 617. Rotglas für Kirchenfenster 822. Einfl. d. Thonerde auf d. Entglasungsvorgang u. d. Schmelzprozefs d. Glases 947.

Orientalische Emaille auf Ziegeln 527.

Sodafabrikation 107. Ammoniaksoda und Solvay-Prozefs 224°. Ammoniaksodaprozefs 522.

Materialien für die Fabrikation v. Borax 107. Darst. v. Schwefelnatrium 418. Staßfurter Salzindustrie 528. Tendenz d. technischen Entwickelung in Bezug auf d. Kaliumverbb. 823. Elektrolyse v. Halogenalkalien 830*.

Überführung von Chlorcalcium in Chlormagnesium u. kohlensauren Kalk 351*.

Aufstellung einer Feuerfestigkeitszahl 167. 168.

Fabrikation d. alkoholischen Chromate 418. Fabrikation v. Kaliumferrocyanür 1001.

Metallurgie.

Anw. d. Thermochemie auf metallurgische Reaktionen 419.

Verbesserter Trichterapp. f. d. Hochofengicht 224°.

Ferrochrom u. Gufsstahl 419. Ein neuer Stahlprozefs 823. Einfl. d. Kupfers a. d. Zerreifsfestigkeit d. Stahles 824. Nickelstahl 824. Anlauffarben d. Stahls 948.

Aluminium 269. Herst. v. Aluminium 824. Aluminiumfrage 864°. Darst. v. Al- u. Si-Legierungen im elektrischen Ofen 949. Aluminiumfabrikation aus Kryolith 1001.

Bedeutung d. Schwefels beim Zinkhüttenprozefs 949. Hygroskopizität einiger Lagergalmeisorten 950.

Läutern v. Nickel u. Kobalt 831*.

Aufbereitung d. Zinnerze in Europa 224°.

Destilliertes Blei 168. Abänderung d. Parkes-Prozesses 529. Verschmelzen v. Bleierzen im Westen d. Vereinigten Staaten 864°.

Verbesserungen d. Hunt-Douglas-Kupferextraktionsprozesses 928°.

Studien über Werkbleientsilberung durch Zink 248°. Feinmachen d. Blicksilbers 1002.

Schwer zu verhüttende Golderze 419. Herst. einer Legierung a. Kupfer, Gold u. Aluminium 831*. Gewinnung v. Gold u. Silber aus ihren Erzen 831*.

Löten d. englischen Gufsstahles 420.

Galvanische Niederschläge v. Zn, Sn, Cu u. Ni 831*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Brennen v. Magnesit 248°. Einfl. d. Chlorcalciums auf das Abbinden des Portland-Cements 270. 420. Erhärtungstheorie d. natürlichen u. künstlichen hydraulischen Kalkes 421. Ölfarbenanstrich auf Cementverputz 168. Prüfung v. Porlandcement 248°. Volumveränderung von Mörtel u. Steinen 825.

Steinholz 107.

Zuckerfabrikation.

Zus. und Natur der Spodiumabfälle 107. Saccharin als Konkurrent des Rohrzuckers 168. Entstehung d. Raffinose 421. Stärke und deren Derivv. aus der Fabrik A. Schumann 422. Das Vorgehen d. europäischen Staaten gg. d. Saccharin 529. Neuerungen in d. Zuckerraffination 530. Methylsaccharin oder Methylbenzoësäuresulfinid 795. Vorkomm. d. Raffinose in Fabriksprodd. u. Ursache ihres Auftretens 826. Anw. v. Schwefligsäureanhydrid in der Zuckerfabrikation 826. Darst. v. Invertzucker durch CO_2 oder SO_2 unter Druck 827. Fabrikation v. Invertzucker 827. Pektinsubstanzen der Rübe 828. Versuckerung d. Stärke mit Salzsäure 828. Zerlegung von Barium-

saccharat 829. Lösbare Bestandteile d. Rübenmarks 1003. Beurteilung von Pellet's Wasserdigestion d. Rüben 1003. Krystallisierter Traubenzucker 1004.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Besteuerung des Branntweins 108. Rektifikation d. Alkohols 108. 271. Spiritusraffinationsverfahren v. Bang u. Ruffin 271. 424. Das künstl. Altern d. Aquavite 422. Reinigung d. Alkohols durch Kohlenwasserstoff 423. Vorkommen v. Pyridin in Amylalkoholen 423. Reinigungsverfahren für Rohspiritus und Branntwein 829. Der wahre Effekt meines Verfahrens 830. Die toten Punkte bei der Kunsthefebereitung 950. Reinigung und Gewinnung eines hochprozentigen Weingeistes ohne Destillation 951. Wie verschafft man sich die richtige Hefemasse? 951. Darst. haltbarer Malzwürze 951. Tote Punkte bei d. Kunsthefenbereitung 1004. Wie lassen sich die toten Punkte bei der Kunsthefenbereitung umgehen? 1004. Spiritusveredelung 1005.

Wein.

Portugiesische Weine 109. Rheingauer Moste 168. Mostunterss. 168. Weinanalysen 219. Verfeinerung d. Bouquets eines gewöhnlichen Weines durch Änderung d. Hefe 271. Konservierung u. Verwertung der Weine 424. Verfälschung des Kupfersulfats 425. Saccharomyces mycoderma 425. Verwertung d. Weinrückstände 580. 532. Syrmischer Wermutwein 533. Das Kupfersulfat u. die indifferenten Pulver 774. Mangelhafte Gärung bei Trauben-, Obst- und Beerenweinen 774. Kupfersulfat zur Bekämpfung d. Peronospora 774. Krankheiten des Weinstocks 775. Gebrauch von Kupfersulfatlsgg. 775. Filzkrankheit d. Weinstocks 928°. Mittel gegen d. Peronospora 952. Trauben, Moste u. Weine aus mit Kupferpräp. kehandelten Weinbergen 952. Schweflige Säure im Weine 953. Rotweinfarbstoff 953. Abnahme d. Säure in Apfelweinen während deren Gärung u. Lagerung 954. Kunstwein 1005. Schaumweine 1040.

Bier.

Einfl. der aus Würze erzeugten Röststoffe a. d. Gärung 109. Zymotechn. Wasseranalyse 110. Bakteriolog. Wasserunterss. 219. Best. d. Extraktausbeute v. Malz 928°. Gärverss. 954. Vorkommen v. schwefl. Säure im Biere 954. Mehlige u. glasige Gerste 955. Einfl. der Milchs., bez. Schwefels. auf d. Stickstoffgehalt der Maische 955. Extrakt- u. Aschengehalt d. reinen Hopfendrüsen 955. Berechn. d. Extraktgehaltes d. angestellten Würze 1005.

Alkohol. Gärung d. Honigs u. Darst. des Meths 956.

Färberei.

Bleichen.

Verbessertes Bleichverfahren 352*. Ölbleiche 425. Bleichen der Jute 957.

Beizmittel.

Neues Verfahren d. Chrombeize 425.

Färben.

Widerstand d. Farbstoffe gg. d. Licht 110. Theorie d. Färbens 222. Fortschritte d. Farbenindustrie 248°. Gemischte Indophenolindigoküpe 271. Indophenolindigoküpe 272.

Teerfarbstoffe.

Darst. v. Farbstoffen aus Tolidin und α-Amidonaphtalin-ε-Disulfos. 64*. Darst. von m-Oxydiphenylamin, resp. m-Oxyphenyltolylamin 64*. Synthese d. Rosaniline 110. Darst. v. gelb- bis rotbraunen Baumwollfarbstoffen 223*. Darst. von roten Azofarbstoffen aus Diamidostilben 224*. Darst. v. blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben 224*. Darst. von braunen, direkt färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun 350*. Darst. von gelben bis braunroten, direkt färbenden Farbstoffen aus Bismarckbraun 350*. Darst. v. blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben 352*. Darst. v. Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl- od. Tetrazoditolylsalzen 352*. Thio-p-toluidine u. Darst. einer Sulfos. aus d. in Spiritus schwer lösl. Teile ders. 352*. Trennung der drei Xylole d. Steinkohlenteers 425. 426. Darst. orangefarbener Azofarbstoffe 430*. Darst. v. blauen bis grünen Schwefelsäurederivv. d. Alizarinblaues 430*. Reinigung v. Rohnaphtalin 431*. Darst. v. Tetrazofarbstoffen aus d. Äthylenäther d. p-Amidophenols 431*. Darst. v. Schwefelderivv. d. p-Diamine u. zur Umwandl. ders. in schwefelhalt. Farbstoffe 431*. Darst. v. gelben bis braunen Farbstoffen durch Einw. v. Diazoverbb. auf Gelbholzextr. 431*. Darst. v. Schwefelderivv. der p-Diamine und zur Umwandl. ders. in schwefelhalt. Farbstoffe 431. Thioflavin 533. Toluylenorange 533. Rosakarmin 533. Darst. v. Farbstoffen a. Naphtylaminmonosulfos. 720*. Darst. blauer Farbstoffe a. substituierten Diaminen u.

Nitrosokörpern 832*. Darst. v. p-Phenylendiamindisulfos. u. v. Azofarbstoffen 832*. Darst. v. β-δ-Amidonaphtol 832*. Darst. v. Azofarbstoffen aus d. β-Naphtylamin-δ-monosulfos. 832*. Darst. v. gelb. u. orangegelben Azofarbstoffen a. Äthylendiphenyldiamin u. Äthylen-o-ditolyldiamin 864*. Trennung naphtalindisulfosaurer Salze 984*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Blauholzextrakt 220.

Anstrichfarben und Lacke.

Resinatfarben 427. Goldfirnis 427. Anstrichmasse 864*. Elastischer, nicht abblätternder Kopallack 957.

Photographie.

Entwickelung mit Brenzkatechin 111. Hydrochinonentwickler 111. Anfertig. u. Übertragen photogr. Abdrücke auf Porzellan und Fayence 248°. Hochempfindl. Collodiumemulsion 427. Anw. gefärbter Gläser in d. Photographie 427. Schnelle Entwickelung mit Hydrochinon 534. Eikonogenentwickler 957.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Der Kohlenverbrauch der Welt 428. Heizv. Steinkohle 534. Steinkohlen a. Natal 958.

Petroleum.

Petroleum v. Birma 272. Vork. v. Paraffin im rohen Petroleum 428. Naphtaindustrie in Baku 958. Konst. d. natürl. Petrole 959.

Kohlenprodukte.

Kondensation v. Kohlenteilchen im Rauch 220. Fabrikation von Paraffinöl 248°. Flugstaub aus d. Koksöfen 959. Paraffine in Kohlenteerölen 959. Destillationsprodd. d. Steinkohlenteers 960.

Gasfabrikation.

Dowsongas 111. Vorteilhafteste Vergasung d. Kohle 429. Studie über das Steinkohlengas 526. Wassergas 1006.

Heizung.

Heizungs- u. Lüftungsanlagen 221. 222.

Zünd- und Sprengstoffe.

Sprengstoff 429. Petragit 429. Roburit 534. Sprengmittel 535. Romit 535. Grisoutit 960.

Fette und Seifen.

Darst. trocknender Öle 429.
App. zur Herst. neutraler Seifen 64*.

Faserstoffe.

Farben v. Haaren u. Federn 431*.

Harze und ätherische Öle.

Vulkanisation von Kautschuk 223. Lösungsmittel für Kautschuk 430.

Gerberei.

Gegenwärtiger Stand d. sogen. Mineralgerbung 535. Neues Tannin 960.

Druckfehlerverzeichnis.

1887. Seite 224 Z. 25 v. o. st. 12 l. 14.
„ 432 l. 8 v. u. st. B. 16. l. B. 20.
„ 515 Z. 1 v. o. in der Formel st. N—CH_3 l. N=CH_2.
„ 515 Z. 11 v. o. st. 270 l. 27,0.
„ 939 Z. 1 v. o. st. Polacci l. Pollacci.
„ 1277 Z. 24 v. u. st. Kaiser l. Keiser.
„ 1277 Z. 18 v. u. st. 2333—35 l. 2323—25.
„ 1353 Z. 1 v. o. st. Phenolsafranin l. Phenosafranin.
„ 1586 Sp. 1 Z. 18 v. u. st. Bohringer l. Böhringer.
„ 1586 Sp. 1 Z. 35 v. u. schalte ein hinter 1226: — Verh. d. Tyrosins zu Hippursäurebildung 1224.
„ 1589 Sp. 2 Z. 29 v. o. hinter (Jodol) schalte ein: 17.
„ 1589 Sp. 2 Z. 30 v. o. hinter 719 schalte ein: — Methylketol u. Konst. des Pyrrols 42.

1887. Seite 1611 Sp. 2 Z. 15 v. u. gehört vier Zeilen höher.
„ 1614 Sp. 2 Z. 18 v. u. st. Moire l. Moine.
„ 1618 Sp. 2 Z. 3 von u. schalte ein nach N.: 11.
„ 1619 Sp. 2 Z. 1, 2 und 3 v. u. gehört auf S. 1620 Sp. 1 zu Pollacci Z. 13 v. o.
„ 1620 Sp. 1 Z. 13 v. o. st. Bier l. Essig.
„ 1620 Sp. 2 Z. 22. v. u. st. Quirin l. Quirini.
„ 1623 Sp. 2 Z. 30 v. u. streiche: 87.
„ 1631 Sp. 2 Z. 9 v. u. st. Valentin l. Valentini.
„ 1632 Sp. 2 Z. 18 v. o. st. (G.) l. (D.).
„ 1632 Sp. 1 Z. 28 v. o. st. 1451 l. 1453.
1888. Seite 373 Z. 18 v. o. st. Methylketon l. Methylketol.
„ 425 Z. 12 v. o. st. alkoh. l. alkal.
„ 479 Z. 2 v. u. st. Meed l. Meet.
„ 650 Z. 8 v. o. st. derselbe l. dieselbe; st. Berühren l. Gerbbrühen.
„ 671 Z. 8 v. u. st. erhält l. erhöht.
„ 671 Z. 10 v. u. st. die direkt l. die den direkt.
„ 771 Z. 5 v. o. l. Temperaturerhöhungen von etwa.
„ 812 Z. 4 v. u. l.: und 0,34.
„ 813 Z. 15 v. u. st. Bullettino l. Bollettino.
„ 909 Z. 26 v. u. st. Glaser l. Gläser.
„ 913 Z. 2 v. u. st. Bachmann l. Bachman.
„ 944 Z. 4 v. o. st. Bachmann l. Bachman.
„ 1111 Z. 11 v. u. st. Th. B. l. T. T. P. B.
„ 1112 Z. 25 v. o. st. Grunshaw und Kluyon l. Grimshaw und Kenyon.
„ 1129 Z. 1 v. o. st. Cl. E. l. A. E.
„ 1658 Sp. 2 Z. 16 v. u. schalte ein vor 1380: 1059.
1889 I. Seite 371 Z. 8 v. o. l. Norman Collie.
„ 371 Z. 9. v. o. l. Moissan.
„ 867 Sp. 2 nach Z. 3 v. o. schalte ein: v. Garzarolli-Turnlakh s. Thurnlakh.
„ 901 Sp. 2 Z. 30 v. u. schalte ein: siehe Krotons.
„ 913 Sp. 2 Z. 14 v. u. schalte ein: siehe Crotons.
1889 II. Seite 25 Z. 23 v. o. st. aus l. durch.
„ 91 Z. 14 v. o. ergänze das Citat: (PZtg. 14. 329).
„ 141 Z. 4 v. u. st. Loave l. Soave.
„ 150 Z. 18 v. o. st. Cavello l. Cervello.
„ 211 Z. 23. v. o. st. Knoblauch l. Knublauch.
„ 392 Z. 5, 8 u. 10 v. u. st. Millian l. Milliau.
„ 464 Z. 12 v. u. st. und das durch l. und durch das.
„ 576 Z. 5 v. o. st. Gletschertriebe l. Gletschertrübe.
„ 576 Z. 14 v. o. Löfsschlacken l. Löfsschnecken.
„ 576 Z. 29 v. o. st. Steinkohle l. Steinsohle.
„ 576 Z. 12 v. u. st. kommen l. kennen.
„ 879 Z. 15 v. o. st. Goldschmidt l. Goldschmiedt.
„ 880 Z. 5 v. o. st. Goldschmidt l. Goldschmiedt.
„ 996 Z. 16 v. u. st. Tschirsch l. Tschirch.
„ 1083 Sp. 2 Z. 9 v. o. st. Loave l. Soave.
„ 1101 Sp. 1 zwischen Z. 29 u. 28 v. u. schalte ein: Soave (M.), siehe: Giacosa (P.).

VNa. Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschr. a. d. Geb. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genußmittel.
VRM. Verh. der russ. mineralog. Ges.
VWi. Verhandlungen der geol. Reichsanstalt Wien.
W. Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN).
WBr. Wochenschrift für Brauerei.
WDr. Western Druggist.
WiBl. Wiener med. Blätter.
WiPr. Wiener med. Presse.
WiWo. Wiener med. Wochenschr.
WO. Wochenschr. d. öster. Ingen. u. Archit.-Vereins.
Wr. Wratsch.
Wü. Arbeiten des botan. Instituts in Würzburg.
Z. Zeitschr. f. physiol. Chemie.
Ž. Žurnal. russkago fiziko-chimičeskago obščestva (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Petersburg).
ZA. Zeitschr. f. anal. Chemie.
ZAng. Zeitschr. f. angewandte Chemie.
ZB. Zeitschr. für Biologie, München.
ZBM. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation.
ZBr. Zeitschr. f. das ges. Brauwesen. München.
ZChI. Ztschr. f. d. Chemische Industrie.
ZDG. Ztschr. der deutschen geol. Ges. Berlin.
ZH. Ztschr. f. Hygiene.
ZHa. Ztschr. f. Naturwissenschaften, Halle.
ZI. Ztschr. f. Instrumentenkunde.
ZJen. Jenaische Zeitschrift.
ZKr. Ztschr. f. Krystallographie.
ZMk. Ztschr. f. wissensch. Mikroskopie.
ZMW. Ztschr. f. Mineralwasserfabrik.
ZNH. Ztschr. f. Nahrungsmitteluntersuch. und Hygiene.
ZOb. Ztschr. d. oberschlesischen Berg- u. Hüttenm.-Vereins.
ZÖA. Ztschr. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins.
ZP. Ztschr. f. physikal. Chemie.
ZRüb. Ztschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie.
ZSp. Ztschr. f. Spiritusindustrie.
ZTÖ. Zapiski imperatorskaga russkago techni-českago obščestva (Aufzeichnungen d. kais. russ. techn. Ges. St.-Petersburg)
ZZInd. Ztschr. f. Zuckerindustrie.

Anderweite Abkürzungen im Text.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{15}. Spez. Gew. bei 15°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff. Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
P Ae. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlußcitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Verzeichnis und Titelabkürzungen

der Zeitschriften, über deren Inhalt im Chem. Central-Blatt referiert wird.

A. Annalen d. Chemie u. Pharmazie.
AB. Archives de Biologie.
ABlg. Annales de la soc. geolog. de Belgique.
ABH. Allg. Brauer- u. Hopfenztg.
ACF. Annali di Chimica e di Farmacologia.
AGen. Archives des sc. physiques et naturelles. Genève.
Agén. Arch. génér. de Médecine.
AGeo. Atti della R. Acc. dei Georgofili.
AGes. Arbb. a. d. Kais. Ges.-Amt.
Agr. Annali di Agricoltura.
Agron. Annales agronomiques.
Agpr. l'Agricoltura pratica.
AH. Archiv f. Hygiène.
AHy. Annales d'Hygiene.
AInc. Atti del R. Istituto d'Incorragiamento alle Scienze naturali echonomiche e technologiche.
AIP. Annales de l'Institut Pasteur.
AIt. Arch. Italiennes de Biologie.
Als. Journal de Pharm. d'Alsace-Lorraine.
ALw. Annalen der Landwirtschaft.
AMB. Arch. méd. Belges.
AmCh. American Chem. Journal.
AMod. Atti della Società dei Naturalisti di Modena.
AmPh. American Journ. of Pharm.
AmR. Amer. Chem. Review.
An. Annales de Chimie et de Physique.
Anl. The Analyst.
AÖ. Allgem. österr. Chemiker- und Techn.-Ztg.
AÖn. Annalen der Önologie.
APth. Archiv f. experimentelte Pathologie u. Pharmakologie. Leipzig.
ApZ. Apotheker-Zeitung.
Ar. Archiv der Pharmazie.
Ars. Archives de Pharmacie.
Arn. Archives de Physiol. norm. et path.
ASa. Abhdlgn. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.
ATh. Arch. f. Tierheilkunde.
ATor. Atti della R. Accad. di Scienze di Torino.
ATos. Atti della R. Società Toscana di Scienze Naturali.
AVen. Atti del R. Istitute Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.
B. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
BAm. Bull. de l'Acad. medic. de Paris.
BAss. British Association for Advancement of Sc. and Arts.
Bayr. Freie Vereinigung d. bayer. Vertreter d. angew. Ch.
BBlg. Bull. Acad. Belge.
Bei. Beiblätter zu Wiedemann's Annalen.
BF. Bollettino Farmaceutico.
BHa. Ber. d. landw. Inst. Halle.
BHSal. Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen d. Preufs. Staates.
Bied. Biedermann's Centralbl.
Biol. Biol. Centralblatt. Erlangen.
BJ. Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik.
BIGw. Bair. Industrie- u. Gewerbeblatt.
Bkl. Berliner klinische Wochenschrift.
BMfr. Bull. Soc. franç. de Minéralogie.
BNap. Boll. Soc. di Naturalisti di Napoli.
BÖ. Ber. d. Österr. Chem. Gesellsch.
BÖF. Ber. d. Österr. Ges. zur Förderung d. Chem. Ind.
BöZ. Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.
Bost. Boston medical and surg. Journ.
Bot. Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch.
BotC. Botanisches Centralblatt.
BotZ. Botanische Zeitung.
BPar. Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
BPt. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.
BrJ. The Brewers Journal.
Brm. Britisch medical Journal.
Brsl. Breslauer ärztl. Zeitschr.
Brt. Ber. d. kais. russ. techn. Ges.
Brux. Bull. de la Soc. roy. de Bruxelles.
Bth. Bull. génér. de therapie.
BR om. Boll. R. Accad. med. di Roma.
BTr. Bollettino della Soc. Adriat. Sc. natur. Trieste.
BVen. Boll. Soc. Veneto-Trentina di Scienze.
BVit. Boll. Soc. generale dei Viticoltori.
C. Chemisches Centralblatt.
Č. Casopis českého lékárnietva (Böhmische pharmaz. Ztschr. Prag).
CAug. Centralbl. f. prakt. Augenheilk.
CAz. Chem. techn. Centralanzeiger.
CBk. Centralbl. für Bakteriologie und Parisitenkunde.
CEl. Centralbl. für Elektrotechnik.
CGp. Centralbl. f. allgemeine Gesundheitspflege.
ChDr. Der Chemiker und Drogist.
ChN. Chemical-News.
ChZ. Chemiker-Zeitung.
ChI. Die Chemische Industrie.
Civ. Civil-Ingenieur.
Ckl. Centralbl. f. Klin. Med.

Cm. Centralbl. f. d. medizin. Wissenschaften.
CPh. Centralbl. f. Physiologie.
CPp. Centralbl. f. Papierfabrikation.
Cr. Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris).
D. Dingler's Polytechn. Journal.
DAm. Deutsche Amerikanische Apothekerzeitung.
DAr. Deutsches Archiv für klinische Medizin.
DBR. Archiv für Physiologie (Du Bois-Raymond).
DCh. Deutsche Chemiker-Ztg.
DG. Zeitschr. d. geol. Ges. Berlin.
DI. Deutsche Industrie-Ztg.
DMW. Deutsche medizin. Wochenschrift.
DMZ. Deutsche Medicinalzeitung.
Drg. The Druggist Circ.
DVG. Deutsche Vierteljahresschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
DW. Deutsche Weinzeitung.
Dy. Journ. of th. Soc. of Dyers and Colourists.
DZI. Deutsche Zuck.-Ind. Berlin.
EM. Engineering and Mining Journal.
Erl. Erläuterungen der geol. Spezialkarte d. Königreichs Sachsen.
F. Il Farmacista italiano.
FAgr. Forschungen auf dem Gebiete d. Agrikulturphysik.
FM. Fortschritte der Medizin.
FV. Forschungen auf dem Gebiete d. Viehhaltung.
Gas. Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Gb. Der Gerber.
Gbl. Bull. de la Station agricole expérimentale de l'Etat de Gembloux.
GFarm. Giornale di Farm., di Chim. e di Sc. affin.
GFTr. Giornale Farmaceutico Trentino.
GI. Der Gesundheitsingenieur.
Gl. Glasnik srpskoga učenog družtva (Organ d. serbischen gelehrten Gesellschaft Belgrad).
GN. Göttinger gelehrte Anz.
GOsp. Gazetta degli Ospitali.
GPa. Giornale di Scienze naturali ed Economiche di Palermo.
GTo. Giornale R. Acc. di Medicina di Torino.
Gvin. Giornale vinicolo.
Gz. Gazetta chimica italiana.
H. Beilstein, Handbuch.
HK. Hopfenkurier.
HN. Helfenberger Annalen.
I. Industries.
IB. Industrieblätter.
IHD. Arbb. d. hygien. Sekt. d. VI. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demogr.
IR. Industrial Review.
Ir. Iron.
JA. Jernkontorets Annaler.
JAm. Journal of the American Chemical Society.
JACh. Journal of the Analytical Chemistry (America).
JAnv. Journal de Pharm. d'Anvers.
JBelg. Journal de l'Acad. belg.
JCh. Journal of the Chemical Society.
JGaz. Journal des usines à gaz.
JGö. Jahresbericht d. hygien. Inst. der Univ. Göttingen.
JGV. Journ. f. öffentl. Gesundheitspflege u. Volkswirtschaft.
JH. Journal d'Hygiène.
JKi. Jahresbericht d. Milchw.-Vers.-Station Kiel.
JLw. Journal f. Landwirtschaft.
JMic. Journal of the Microscop. Soc.
JPCh. Journal de Pharm. et de Chimie.
Jpr. Journal f. pr. Chemie.
JRou. Journal de la Soc. ind. de Rouen.
JSa. Jahresber. f. Berg- u. Hüttenwesen Sachsens.
JSI. Journal of the Society of Chemical Industry.
LCh. Listy chemické (Chemische Blätter, Prag).
LChS. London Chemical Society.
LJa. Landw. Jahrbücher.
LSchw. Landw. Jahrb. f. Schweiz.
LSp. Lo Sperimentale.
LT. Leipziger Monatshefte f. Textilindustrie.
Lum. La Lumière électrique.
LVSt. Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen.
Maa. Maandblatt vor natuurwetensch.
MBerl. Mathemat. u. naturwissenschaftl. Mitt. a. d. Sitzungsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin.
MCh. Monatshefte f. Chemie, Wien.
MChR. Medicin.-chirurg. Rdsch.
MD. Monatshefte für prakt. Dermatologie, Hamburg.
Medd. Meddelers. fra Carlsberg Labor.
MGP. Monatsblätter f. öffentl. Gesundheitspflege.
MGes. Mitteil. a. d. Gesundheitsamte.
MGWI. Mitt. d. k. k. technol. Gewerbemuseums Wien.
MJ. Medical Journal.
MJa. Jahrbuch f. Mineralogie.
MMag. Miner. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London.
MMW. Münchener medizinische Wochenschrift.
Moo. Mitt. d. Ver. zur Förderung der Moorkultur im deutsch. Reiche.
Msc. Mon. scientifique.

(Fortsetzung am Schlusse des Bandes.)

MSp. Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani.
MSPr. Mining and Scientific Prefs.
MTBerl. Mitt. d. kgl. techn. Vers.-Anstalt Berlin.
MUng. Math. u. naturw. Ber. a. Ungarn.
Mulh. Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse.
MZ. Milch-Zeitung.
NBr. Norddeutsche Brauerzeitung.
NDr. National Druggist.
NedPh. Nederl. Tijdschr. voor Pharmazie. Chemie en Toxicologie.
NRd. Naturwiss. Rundschau, Braunschweig.
NRm. Nouv. Remèdes.
NRV. Nuovo Rassegna di Viticoltura ed Enologia (Conegliano).
NZRb. Neue Zeitschr. f. Rüben.-Zuck.-Ind. (Scheibler).
Ö. Österr. Zeitschr. f. Berg.- und Hüttenwesen.
ÖU. Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.
Or. L'Orosi.
Pap. Papier-Ztg.
PAr. Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. der Menschen u. Tiere.
Pbl. Patentblatt.
PCH. Pharmazeut. Centralhalle.
Penn. Annual Repert of the Geological Survay of Pennsylvania.
Pers. La Perserveranza.
PhotA. Photogr. Archiv.
PhotC. Photogr. Correspondenz.
PhotM. Photogr. Mitteilungen.
PhotW. Photogr. Wochenblatt.
PMg. Philosophical Magazine.
PMW. Petersburger medizin. Wochenschrift.
PNed. Nieuw tijdschrift voor de pharmacie in Neederland.
PNo. Polytechn. Notizblatt.
Poj. Pojednáni kr. č. společnosti nauk. (Abhandlungen d. königl. böhm. Ges. d. Wissensch. Prag.)
PP. Pharmazeut. Post.
PRd. Pharm. Rundschau.
PRu. Pharm. Ztschr. f. Rufsland.
PTr. Pharm. Journ. and Transactions.
PWeek. Pharmazeut. Weekblad.
PZtg. Pharm. Zeitung, Berlin.
RAL. Rendiconti della Acad. dei Lincei (Roma).
RBol. Rendiconti della R. Accad. delle Scienze dell' Istituto di Bologna.
Rd. Rad jugoslavenske akademije znanosti i umjetnoski (Arbeiten der südslavischen Akademie der Wiss. u. Künste. Agram).
Rdst. Revue industr. de la destillarie.
RFa. Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment.
RH. Revue d'Hygiène.
RLom. Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.
RNap. Rendiconti della R. Accad. di scienze fisiche e matematiche di Napoli.
RPB. Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas.
RPh. Repertorium der Physik.
RSP. Proc. of the Royal Soc. of London.
RUn. Revue universelle.
RWi. Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt, Wien.
Rzp. Rozprawy i sprawozdania z posiedzén wydzialu matematyczno-przyrodniczego akademii Uniejctności (Abhdlg. u. Sitzungsber. der math.-naturw. Klasse der Ac. d. Wiss. zu Krakau).
SAm. Scientific Americ.
SBayr. Sitzungsber. der math.-naturw. Abt. d. k. bayr. Akad. d. Wiss.
Sch. School of Mines Quarterly.
Schl. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur.
SchwB. Schwäbische Bierbrauer.
SchwW. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.
Sem. La Semaine médicale.
Sil. Americ Journ. of Science and Arts (Silliman).
SL. Societatum litterae.
Sn. Sanitarian.
St. Stahl u. Eisen.
Staz. Le Stazione speriment. agric. ital.
SüA. Süddeutsche Apoth.-Ztg.
Sucr. Sucrerie indigène et coloniale.
SWi. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien.
Sy. Sanitary.
TAM. Transaction of the Am. Inst. of Mining. Engineers.
Th. Thonindustrie-Zeitung.
Tk. Teknisc Tidskrift.
TMon. Therapeut. Monatshefte.
Tsch. Tschermak's mineralog. u. petrogr. Mitteilungen.
Un. L'Union pharm.
US. Unit. States Depart. of Agricult.
VAr. Arch. f. pathol. Anat. (VIRCHOW).
VBayr. Vers. d. bayer. Vertreter d. angew. Chemie.
VBP. Verh. der Berliner physiol. Ges.
VDN. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte.
Vger. Vierteljahresschrift für gerichtl. Med. u. öffentl. San.-Wesen.
VGes. Veröffentl. a. d. Gesundheitsamte.
VGw. Verh. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleifses.

No. 1. **Chemisches Central-Blatt.** 1889. Bd. II.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.
Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt in Leipzig.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. Bodländer in Trubenhausen i/H. — Dr. A. Bornträger in Rom. — Dr. C. Friedheim in Berlin. — Prof. Dr. Janeček in Agram. — Dr. W. Nernst in Leipzig. — Prof. Dr. F. Nies in Hohenheim. — Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. R. Sachsse in Leipzig. — Dr. A. Sauer in Heidelberg. — Dr. V. Wachter in Miltenberg a/M. — Dr. J. Wagner in Leipzig. — Dr. Wilhelm Wislicenus in Würzburg.

LX. Jahrgang (IV. Folge. I. Jahrgang) Band II.

Übersichten.*)

Organische Chemie.

Nomenklatur, Änderungen seit 1887. Von **Julius Wagner.** I. Das stete Fortschreiten des chemischen Wissens, die Ausdehnung desselben auf neue Gebiete, die zum Teil hierdurch bedingte nähere Kenntnis bereits erschlossener verursacht die fortlaufende Einführung neuer Namen für neue Begriffe und Objekte und die Umwandlung schon bestehender. In geringem Maße verschwinden auch Namen aus der Litteratur, ohne daß ein Ersatz an deren Stelle tritt.

Ein gelegentlicher Rückblick auf diese Veränderungen erscheint geboten, teils weil dieselben bei ihrem Eintritt leicht übersehen werden — es gilt dies besonders für Einzelnamen —, teils weil der Einführung neuer Namen nicht immer deren allgemeine Annahme folgt.

Die zahlreichen Vorschläge der letzten beiden Jahre verdanken ihre Entstehung, soweit sie nicht auf einzelne Körper beschränkt sind, neben Untersuchungen über neue Isomerieverhältnisse, in erster Linie den Arbeiten über stickstoffhaltige Verbindungen, besonders über stickstoffhaltige Ringe, zum Teil auch den neuerdings in den Vordergrund tretenden Forschungen über die Zuckerarten. Die neuen Namen für einzelne Verbindungen beziehen sich zumeist auf Alkaloide und andere Pflanzenstoffe.

In dieser Übersicht sollen zunächst die allgemeinen Begriffe (I), dann Namen neuer Klassen u. Sammelnamen (II), die Einführung neuer Radikalbezeichnungen (III), die abgeänderten Bezeichnungen (IV) besprochen werden, während die Namen neuer einzelner Verbindungen zuletzt in alphabetischer Folge zusammengestellt sind.

I. Namen allgemeiner Begriffe. Von Namen allgemeiner Begriffe sind in

*) *Unter dieser Rubrik wird das „Chemische Central-Blatt" von jetzt ab in freier Anordnung von Zeit zu Zeit kleinere Originalarbeiten bringen, welche die Fortschritte der Chemie auf den einzelnen Gebieten zusammenfassen, um dem Leser den Überblick zu erleichtern.* D. Red.

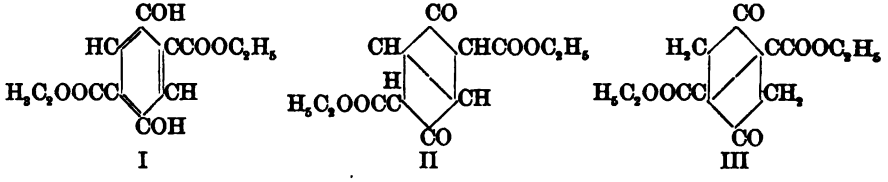
der Berichtsperiode neu gebildet oder in ihrer Bedeutung neu begrenzt folgende: Tautomerie, Desmotropie, relative Asymmetrie, Alloisomerie.

Als *Tautomerie* bezeichnete LAAR bereits 1885 (B. **18**. 648; **19**. 730) die durch Platzwechsel leicht beweglicher H-Atome verursachte Isomerie, wie solche im verschiedenen Verhalten mancher Körper bei sonst typischen Reaktionen zum Ausdruck kommt; JACOBSON (**87**. 1036) ersetzte das Wort Tautomerie durch das Wort *Desmotropie*, ohne den Begriff zu ändern. Einen verschiedenen Begriff legen HANTZSCH und HERRMANN (**88**. 966) den beiden Worten bei, indem sie als desmotrop solche tautomere Körper — im Sinne LAAR's — bezeichnen, bei welchen ein Bindungswechsel, eine andere Anordnung der H-Atome wirklich nachweisbar ist. Ein Körper kann also Tautomerie zeigen, ohne dafs desmotrope Formen beobachtet werden können.

Der Acetessigester ist z. B. tautomer, er reagiert teils als Acetylessigsäureester (I), teils als β-Oxycrotonsäureester (II).

I. $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$
II. $CH_2{:}C(OH).CH_2.COOC_2H_5$.

Desmotropie ist nicht vorhanden, weil man die Verb. nur in einer Form kennt. Dagegen tritt die Verb. $C_{12}H_{14}O_6$ in drei Formen auf, einmal als Hydrochinon-p-dicarbonsäureester (I), dann als Chinondihydro-p-dicarbonsäureester (II und III):

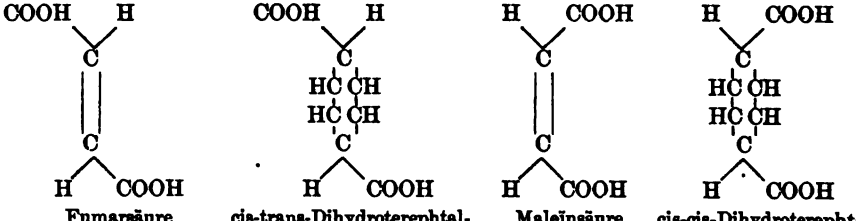


I II III

welche alle drei bekannt sind und demnach die desmotropen Formen des tautomeren Körpers $C_{12}H_{14}O_6$ vorstellen.

Der Ausdruck *Alloisomerie* wurde von MICHAEL (**87**. 488) für die durch die Strukturchemie nicht erklärbare Isomerie solcher Verbindungen, welche zwei durch doppelte Bindungen vereinigte C-Atome enthalten, eingeführt — z. B. bei Fumarsäure und Maleïnsäure sowie den Crotonsäuren. Die Bezeichnung ist aber nach den Untersuchungen von WISLICENUS (**87**. 1005) durch *geometrische Isomerie* verdrängt. (Dieser Ausdruck wurde von W. bereits 1873 [A. **167**. 345] vorgeschlagen.)

Faſst man den Benzolring — oder allgemein einen Ring — als durch Zwischenglieder erweiterte Doppelbindung zwischen zwei im Ringe befindlichen Atomen auf, so kann auch hier geometrische Isomerie vorkommen, wie folgende Formeln veranschaulichen:



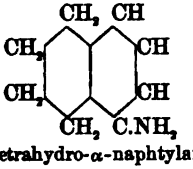
Fumarsäure — cis-trans-Dihydroterephtalsäure (fumaroide Form) — Maleïnsäure — cis-cis-Dihydroterephtalsäure (maleinoide Form)

Isomerie dieser Art wurde von BAEYER (**88**. 713) bei hydrierten Terephtalsäuren beobachtet. Er unterscheidet bei dieser Gelegenheit die geometrische Isomerie, welche durch ein oder mehrere asymmetrische C-Atome z. B. in Äpfelsäure oder Weinsäure veranlafst wird, von der vorliegenden Isomerie als Folge von Doppelbind. Ihm

erscheint diese Isomerie durch *relative Asymmetrie* veranlafst. Denkt man nämlich durch die Linien der doppelten Bindung eine Ebene gelegt, zu deren Seiten je zwei Bindd. der doppelt gebundenen C-Atome symmetrisch verteilt sind, so verschwindet diese Symmetrie, wenn die vier Bindd. nicht mehr durch dasselbe Radikal — z. B. H — gesättigt sind, wenn also z. B. je eine durch H, je eine andere durch COOH gebunden ist.

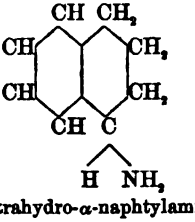
BAEYER (**88**. 713) schlägt vor, alle geometrisch isomeren Verbb. als *Γ-Verbb.* zu bezeichnen. Bei Isomerien infolge der Anwesenheit asymmetrischer C-Atome werden die einzelnen Isomeren durch „+", „—" unterschieden, also *Γ+ + Weinsäure*, *Γ— — Weinsäure*, *Γ+ — Weinsäure;* liegt aber relative Asymmetrie vor, so soll durch zugefügtes *„cis"* oder *„trans"* angegeben werden, ob die die Asymmetrie bedingenden Substitutenen unterhalb oder oberhalb der Ebene der doppelten Bind. liegen. Beispielsweise ist Maleinsäure *Γ*-cis-cis-Äthylendicarbonsäure, Fumarsäure aber *Γ*-cis-trans-Äthylendicarbonsäure.

II) **Neue Klassen und Sammelnamen.** Wie bereits angedeutet, sind es die stickstoffhaltigen Verbb. und unter ihnen wieder die Ringe, welche eine Anzahl neuer Bezeichnungen ins Leben gerufen haben. Aber auch für die Kohlenstoffringe sind Vorschläge gemacht. Neben der neuen *Begriffsbestimmung der aromatischen Verbb.* durch V. MEYER (**88**. 142) als Körpern, welche leicht nitriert und sulfuriert werden, welche mit Br erst unbeständige Additions-, dann sehr beständige Substitutionsprodukte bilden u. mit Säurechloriden bei Ggw. von $AlCl_3$ Ketone erzeugen, sind durch die nähere Erforschung der hydrierten Benzolabkömmlinge für hydrierte Kerne mehrfache Benennungen eingeführt. ZINCKE schlug gleiche Bezeichnung für ringförmige und offene Ketten und die Unterscheidung der ersteren durch ein vorgesetztes „R" (Ring) vor (**88**. 1312), zugleich aber die allgemeine Endung *an* für Grenzkohlenwasserstoffe, *en* für solche der Formel C_nH_{2n}, *in* für C_nH_{2n-2} etc. Benzol wäre als KW-stoff C_nH_{2n-6} mit 6 Atomen C und ringförmiger Bindung als R-Hexun zu bezeichnen, Hexahydrobenzol als R-Hexen u. s. f. Während HANTZSCH die Bezeichnung annimmt (**89**. II. 37), bemängelt BAMBERGER das „R" als nicht international verständlich (**89**. I. 630), die von ihm herrührende Bezeichnung *alicyclisch* (abgek. *„ac"* von *ἄλειφαρ*, fett, u. cyclisch), und *aromatisch* (abgek. *„ar"*) sollen den gebräuchlichen Bezeichnungen der Kohlenwasserstoffe vorgesetzt werden, *ar*, wenn der aromatische Typus bei der Hydrierung gewahrt bleibt, *ac*, wenn die hydrierte Verbindung den Charakter der fetten Reihe annimmt.. Hierbei mag daran erinnert werden, dafs nach BAMBERGER's Untersuchungen letzteres dann der Fall ist, wenn die Hydrierung im substituierten Kerne erfolgt, so dafs die Gruppe $\rangle C<^{H}_{X}$ in demselben Vorkommt. Z. B. ist:



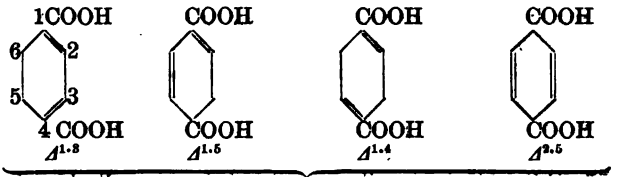
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin.

aber



ac-Tetrahydro-α-naphtylamin.

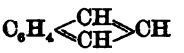
Um in teilweise hydrierten Ringen die Stelle der doppelten Bindung auszudrücken, will v. BAEYER (**88**. 713) die Atome des Ringes fortlaufend nummerieren und durch *Δ* mit der Zahl von der sie ausgeht die doppelte Bindung bezeichnen. Die nachstehenden Formeln mögen dies erläutern.



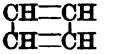
Dihydroterephtalsäure.

Für vierfach hydrierte Pyridine, also Verbb.. welche zwischen diesem und dem Piperidin stehen, hat LADENBURG die Bezeichnung *Piperidëin* angeführt.

Für den Ring aus 6 u. 5 C-Atomen, der zum Indol in gleicher Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Chinolin, führte ROSER (**88**. 1158) im Anschlusse an W. WISLICENUS (**88**. 1158) die Bezeichnung *Inden* ein, für den Kohlenwasserstoff C_4H_4 GUDEMAN (**88**. 1379) die Bezeichnung *Tetramethenyl*:



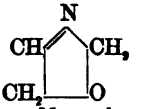
Inden



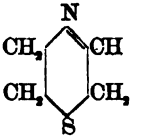
Tetramethenyl.

Mit der Nomenklatur aller fünf- und sechsgliedrigen Ringe, welche entweder ein oder zwei Stickstoffatome oder ein solches und ein Sauerstoff- oder Schwefel- (Selen-) etc. Atom enthalten, beschäftigt sich ein Vorschlag WIDMAN's (**88**. 1355), der sich der bemerkenswerten Billigung BEILSTEIN's erfreut. Jeder Ring mit einem N-Atom heifst danach *Azin* wenn er sechsgliederig, *Azol* wenn er fünfgliederig ist, bei Anwesenheit eines zweiten N-Atomes *Diazin* und *Diazol*; die gegenseitige Stellung der N-Atome wird wie im Benzol durch *ortho*, *meta*, *para* bezeichnet, es treten die Anfangsbuchstaben dieser Worte an Stelle des *D* in Diazin und Diazol, also Oiazin, Oiazol, Miazin, Miazol, Piazin. Tritt an die Stelle des einen N-Atomes ein O-, S- etc. Atom, so wird die Bezeichnung *Ox* für O, *Thi* (*Th*) für S zwischen die beiden Silben von *Azin* und *Azol* eingeschoben, damit der Anfangsvokal gewahrt bleibt, man hat also *Axoxine* und *Axoxole*, *Axthine* und *Axthiole*. Auch hier werden die isomeren durch die Vorsatzbuchstaben *o*, *p*, *m* unterschieden, welche mit dem Worte zusammengezogen werden, demnach Oazoxine, Mazoxine, Pazoxine u. s. f.

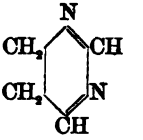
Oiazol



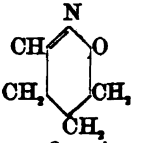
Mazoxol



Pazthin

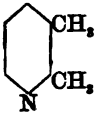


Miazin.



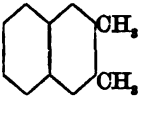
Oazoxin.

Die im Ringe auftretende Gruppe CO wird durch die Vorsatzsilbe *Keto* gekennzeichnet, in Gemeinschaft mit NH-Gruppen aber durch *Aci*, also z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}NH—CO\\NH—CO\end{matrix}$ *Phendiacipiazin*, da ein Benzolkern durch die Vorsatzsilbe *Phen* bezeichnet werden soll. Zu nachdrücklicherer Unterscheidung von Einringen und Zweiringen als durch diese Vorsatzsilbe will HINSBERG (**89**. I. 631) in Einringen den Stickstoff durch „*Ald*“ (von Aldin), und nur in den Zweiringen durch „*Ax*“ ausdrücken. Also:



Dimethylaldin.

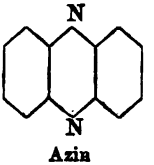
aber



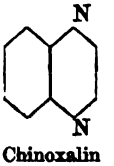
Dimethylazol.

Mit der allgemeinen Annahme dieser Vorschläge würde eine grofse Zahl in den letzten Jahren entstandener Bezeichnungen hinfällig werden oder andere Bedeutung ge-

winnen, so *Aldin* (V. MEYER, **88.** 247) nunmehr *Piazin* oder nach HINSBERG *Pialdin*, *Azine*, wie HINSBERG (**87.** 191) die Chinoxaline nannte, welche dem Anthracen entsprechen,



Azin



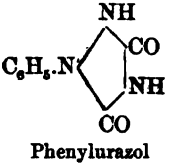
Chinoxalin

während der Name *Chinoxalin* den dem Naphtalin ähnlich konstituierten verblieb (vergl. über Chinoxaline **87.** 798). Die *Carbixingruppe* von FREUND und GOLDSCHMIDT (**88.** 1361), $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{NH}{>}}NH$, erscheint als *Phenaximiazol*, die *Pyrazole* etc. KNORR's (**87.** 895) werden *Oiazole* etc., die *Pyrimidine* PINNER's (**87.** 1289): *Phenmiazine*, das *Phenazoxin* BERNTHSEN's (**87.** 656) *Diphenmiazoxin*. Für das Azin war übrigens früher vorgeschlagen u. teilweise gebraucht aufser Aldin der Name *Pyrazin* und für dessen Hydroprod. der Name *Piperazin*.

Eine besondere Erwähnung verdient der Name *Azol*, weil derselbe vor WIDMAN in gleichem Sinne von HANTZSCH eingeführt und für die neben N auch O, S etc. haltenden Ringe durch Vorsetzung der Silben *Ox*, *Thi* etc. statt durch Zwischenschiebung erweitert war, also: *Oxazole*, *Thiazole*, *Imidazole* (für die Diazole) (**89.** I. 73).

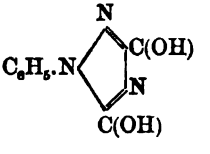
Nicht zu den Ringen gehören nach neueren Unterss. (**88.** 802) die *Metapyrazolone* PINNER's (**87.** 1283. 1284), sie sind als Hydantoine erkannt.

Dehnt man die Nomenklatur WIDMAN's auf Ringe mit mehr als 2 Natomen aus, so ergiebt sich für PINNER's *Urazole* (**87.** 1285), welche aus Harnstoff und Phenylhydrazinen entstehen, die Bezeichnung *Diazitriazine* und für seine *Urazine* (**88.** 1115), welche neben Urazolen beim Erhitzen der Semicarbazide entstehen, der Name *Diacitetrazine*. Die einfachsten Repräsentanten sind:

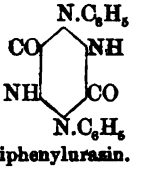


Phenylurazol

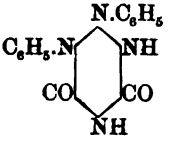
oder



und



oder



Diphenylurasin.

Alle Amidoderivate der Azine nennt jetzt (**88.** 1322) O. N. WITT *Eurhodine*, die der Azoniumbasen *Saffranine*, während früher unter Eurhodinen nur Monamidoderivate verstanden wurden. Hier mag auch erwähnt sein, dafs STEFANUCCI-ALA (**87.** 357) die Salze organischer Basen allgemein als Ammoniumverbb. auch im Namen kennzeichnen will. Namen, wie Chlorchinolinammonium (Chinolinchlorhydrat) und schwefels. Pyridinammonium (Pyridinsulfat) werden aber schwerlich Anklang finden.

Mit dem Worte *Zucker* sollen nach E. FISCHER's Anregung (**87.** 638) nur solche Substanzen der Formel $C_6H_{12}O_6$ bezeichnet werden, welche FEHLING'sche Lsg. redu-

zieren und Osazone liefern; als *Osazone* bezeichnet er die mit Phenylhydrazin entstehenden Verbb., in welchen die Gruppe $-\overset{C=N.NH.C_6H_5}{\underset{C=N.NH.C_6H_5}{C}}-$ anzunehmen ist (**87**. 691). Die aus den Osazonen durch Abspaltung von Phenylhydrazin mit HCl erhaltenen Prodd. werden *Osone* genannt, sie enthalten die Gruppe $\begin{matrix}-C=O\\-C=O\end{matrix}$.

Mehrfach haben Hydrazinverbb. und Oximidoverbb. neue Namen veranlafst. In erster Linie ist zu erwähnen, dafs E. FISCHER für die aus Hydrazinen und Aldehyden oder Ketonen gebildeten Verbb. die Bezeichnung *Hydrazone* wählte (**87**. 667). ZIEGLER (**87**. 639) bezeichnet die aus Hydrazinen und Weinsäuren entstehenden Körper als *Tartrazine*, das aus Rosanilin gewonnene Hydrazin, welches eine neue Farbstoffbasis vorstellt, als *Roshydrazin* (**87**. 907). *Osotetrazone* und *Osotriazone* sind Verbb., welche nach PECHMANN (**88**. 1336) aus Osazonen, gemäfs nachstehenden Formeln entstehen:

$\begin{matrix}X.C:N.NH.C_6H_5\\X.C:N.NH.C_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}X.C:N.N.C_6H_5\\X.C:N.N.C_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}XC:N\\XC:N\end{matrix}>N.C_6H_5$
Osazon	Osotetrazon	Osotriazon.

Derselbe Forscher nennt Hydrazone, welche gleichzeitig eine Oximidogruppe enthalten, *Hydrazoxime* (**88**. 1544), z. B. $C(:NOH).C(:N.NH.C_6H_5)$, Methylglyoxalhydrazoxim. Von den Oximen leiten sich *Azoxime* und *Amidoxime* (HOFMANN-TIEMANN, **88**. 103) ab, letztere enthalten am gleichen C-Atom die Amido- und die Oximidogruppe $-C<^{NH_2}_{NOH}$, erstere entstehen aus den Säureestern der Amidoxime durch Wasserabspaltung:

$$-C<^{NOCOR}_{NH_2} = H_2O + -C<^{NO}_{N}>C.R.$$

Verbb. gleicher Konstitution wie die Amidoxime hat auch WALLACH erhalten (**87**. 1372), er bezeichnet sie als *Nitrolamine*, ihnen nahestehende mit der Gruppe $-C<^{NOH}_{ONO_2}$ als *Nitrosonitrate* oder *Nitrosate*, und mit der Gruppe $-C<^{NOH}_{ONO}$ als *Nitrosonitrite* oder *Nitrosite*.

Anhangsweise seien hier erwähnt: *Mannitoide*, die von MEUNIER (**88**. 1026) aufgefundenen Verbb. aus Aldehyden und Mannit, PECHMANN's *Chinogene*, nämlich ungesättigte 1,3 Triketone, welche durch Vereinigung zweier Moleküle in Chinone übergehen (**88**. 783) und BRUNNER's *Dichroine* (**88**. 328). Mit diesem Sammelnamen werden die Farbstoffe aus p-Nitrosophenolen und m-Dioxybenzolen bezeichnet. Unterschieden werden α-Dichroine $C_6H_5N<^{OC_6(OH)\equiv}_{OC_6(OH)\equiv}$ u. β-Dichroine $C_6H_5N<^{O}_{O}>C_6\equiv$ zu ihnen gehört auch Resazoin und Resorufin, wie EHRLICH (**87**. 1253) WESELKY's Diazoresorcin u. Diazoresorufin benannt hatte. *Franceïne* hat ISTRATI (**87**. 984; **88**. 326) Farbstoffe genannt, welche durch konz. H_2SO_4 aus mehrfach gechlorten Benzolen entstehen, deren Konstitution aber noch nicht aufgeklärt ist.

Zur Nomenklatur der vom Methan durch Substitution durch aromatische Reste abgeleiteten Farbstoffe schlägt V. v. RICHTER (**88**. 1367) vor, alle diese Farbstoffe als *Carbinfarbstoffe* zu bezeichnen. Carbin soll das Methanmolekul CH_4 heifsen, wenn zwei oder drei H-Atome durch positive oder negative Resteersetzt sind, sodafs die übrigen H-Atome leicht durch Radikale entgegengesetzten Charakters vertreten werden können. Unterschieden wird zwischen *Carbinbasen*, z. B. *Triamidophenylcarbin* $(NH_2C_6H_4)_3CH$, und *Carbinsäuren*, z. B. *Trinitrophenylcarbin* $(NO_2C_6H_4)_3CH$. Von den Carbinbasen leiten die Rosanilinsalze sich durch Eintritt eines Säureradikales ab, die Metallsalze der Carbinsäuren bilden blaue vom Vf. entdeckte Farbstoffe.

Noch aufzuklären bleibt die Konstitution der *Rosindole*, Farbstoffe, deren erster

Repräsentant, das Dimethylroseindol, von E. FISCHER (87. 660) aus Benzoylchlorid und Methylkelol gewonnen wurde und vielleicht das Anhydrid des Carbinols $C_6H_5.C(C_9H_8N)_2OH$ vorstellt. (Schluſs folgt in Nr. 2.)

Apparate.

Ervin Sack, *Eine neue Form des Apparates zur indirekten Kohlensäurebestimmung.* Bei der Konstruktion dieses Apparates (Fig. 1), ist darauf Bedacht genommen, daſs er symmetrisch gebaut ist, und sein Schwerpunkt etwas unterhalb der Längsaxe liegt; dadurch wird erreicht, daſs er sich leichter wägen läſst. Ferner ist das Säuregefäſs in das Zersetzungsgefäſs eingeschliffen, wodurch eine leichtere Reinigung möglich wird. Vf. beschreibt ihn mit folgenden Worten.

In das Zersetzungsgefäſs *A* ist der Säurebehälter *B* und in diesen wiederum das Waschgefäſs *C* eingeschliffen. Der Säurezufluſs von *B* nach *A* wird nicht durch einen Glashahn, sondern durch das heberförmig gestaltete, durch den Boden von b_1 durchgeschmolzene Rohr b_2 bewirkt. Das an zwei Stellen zu kleinen Kugeln aufgeblasene, an den Hals von *B* angeschmolzene Rohr b_1 führt die freigewordenen Gase ab. Das Röhrchen b_3 dient zum Ausgleich der entstehenden Druckdifferenzen. Es ist an einer Stelle durchbohrt und kann mit einem kleinen Hohlstöpsel, der ebenfalls an einer Stelle durchbohrt ist, verschlossen werden. Durch entsprechendes Drehen des Hohlstöpsels kann der Zusammenhang mit der äuſseren Luft hergestellt oder auch verhindert werden. Die Waschflasche *C* ist nach bekannter Art konstruiert. Um das Eintreten gröſserer Blasen in die Schwefelsäure zu verhindern, ist das Röhrchen c_1 unten mit einem an mehreren Stellen fein durchlochten Mantel umgeben. Durch den eingeschliffenen Hohlstöpsel c_2 geht ein innen nach aufwärts gebogenes Abzugsrohr.

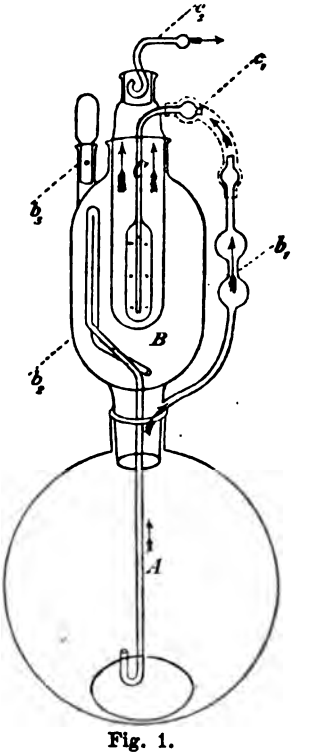


Fig. 1.

Die Handhabung des Apparates ist sehr einfach. In *A* wird die zu zersetzende Substanz mit etwas W. gebracht; *B* wird etwa bis zur halben Höhe des Rohres b_2 mit verd. Salzsäure gefüllt und *C* mit konzentrierter Schwefelsäure. An b_1 wird ein kurzes Stück Gummischlauch befestigt, um später die Verb. mit c_1 herstellen zu können. Endlich ist der Hohlstöpsel bei b_3 so zu drehen, daſs die beiden Durchlochungen über einander stehen. Der Apparat wird nun gewogen, b_1 mit c_1 verbunden und an c_2 (mit Hilfe eines Gummischlauches) kurze Zeit gesaugt. Die Säure flieſst in dünnem Strahle von *B* nach *A*, doch nur so lange, als der Hohlstöpsel bei b_3 geöffnet ist; der Zufluſs hört sofort auf, wenn man durch eine kurze Drehung denselben schlieſst. So wie man ihn wieder öffnet, fängt auch wieder der Heber an zu wirken; man kann den Zufluſs der Säure also ebenso gut wie mit einem Glashahne regulieren.

Zu beziehen ist der Apparat durch die Firma ALT, EBERHARD und JÄGER in Ilmenau. (B. **22**. 1007—9. 13/5. [8/4.]. Frankfurt a/M. Lab. d. phys. Ver.) ARENDT.

W. Láska, *Über ein neues Aräometer.* Bekanntlich sind die Aräometer infolge der Kapillarwirkung der Fl. nicht zu genauen Messungen geeignet. Sei p das

Gewicht des Instrumentes, α die Kapillaritätskonstante, ω der Randwinkel, r der Radius des Aräometers, v das Volum des eingetauchten Teiles und d die Dichte der Fl., u das Volum des in der Luft befindlichen Teiles und δ das D. der Luft, so besteht die Gleichgewichtsgleichung:

$$p + 2\pi r\alpha \cos\omega = vd + u\delta.$$

Das Produkt $u\delta$ ist sehr klein, man kann es ohne weiteres weglassen. Denken wir uns nun p um eine Gröfse vermehrt, während α, ω, r gleich bleiben, so wird:

$$p_1 + 2\pi r\alpha \cos\omega = v_1 d, \text{ also } p_1 - p = (v_1 - v)d, \text{ oder: } d = \frac{p_1 - p}{v_1 - v},$$

wodurch der Einfluſs der Kapillarität vermieden, und auch die Ablesung insofern bequemer ist, als sie von einem festen Punkte auſserhalb der Fl. geschehen kann.

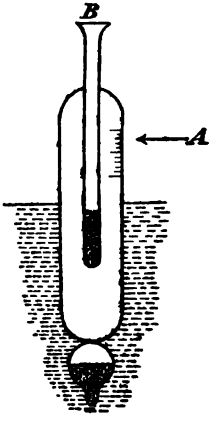


Fig. 2.

Ein nach diesem Prinzip konstruiertes Aräometer besteht aus zwei Röhren (vgl. nebenstehende Abbild.), dem eigentlichen Aräometer und einem in dasselbe luftdicht eingesenkten, an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr. Die Manipulation ist folgende: Man senkt das Aräometer in die zu untersuchende Fl. und liest seinen Stand an der festen Marke A ab. Sodann gieſst man eine genau abgewogene Quecksilbermenge in das offene Röhrchen B und liest den Stand wieder ab. Das D. der Fl. ist dann gleich dem Quotienten aus dem Gewicht des Quecksilbers in Milligrammen in die Differenz der Höhenablesungen in Millimetern. Der Wert eines Millimeters der Höhenablesung kann leicht bestimmt werden. Die Ablesungen geschehen am bequemsten mit Hilfe eines Kathetometers. Das Aräometer muſs vor jeder Bestimmung auf das sorgfältigste gereinigt werden. (ZI. **9**. 176. 15/5. [Dez. 1888]. Prag.)

ARENDT.

J. Lewkowitsch, *Ein verbesserter Soxhlet'scher Extraktionsapparat und Vakuumdestillationsapparat.* Vf. bringt ein kleines Röhrchen am Grunde der Heberröhre an, durch welches einige Tropfen der von der Substanz ablaufenden Fl. abgezogen werden können, um zu prüfen, ob die Extraktion vollständig ist. Zum Gebrauche bei Detillationen kleiner Flüssigkeitsmengen, welche schäumen und durch welche man einen Luftstrom leiten muſs, während man sie unter niederem Drucke destilliert, empfiehlt Vf. einen Apparat, dessen Konstruktion nur angedeutet wird. Ein weiterer Apparat zum Gebrauche bei fraktionierten Destillationen unter vermindertem Drucke, welchen Vf. konstruiert hat, wird nicht beschrieben. (LChS. [16/5.*]; ChN. **59**. 249. 24/5.)

SACHSSE.

Karl Abel, *Ein neuer Thermostat und Thermoregulator zum sofortigen Einstellen und absoluten Konstanthalten jeder beliebigen Temperatur nach Lautenschläger.* Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Brutkasten mit Wasserzone, der mittels eines elektrischen Kontaktthermometers versehen ist. Letzteres dient gleichzeitig in Kombination mit einem elektrischen Brenner als Regulator der Flamme. Vf. empfiehlt diesen bei F. und M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin, Ziegelstr. Nr. 24 zu beziehenden Apparat angelegentlich für Züchtung von Bakterien. (Bk. **5**. 707—10. Berlin. LANDAU's Privatklinik.

PROSKAUER.

Kruysse, *Ein Dialysator für pharmazeutische Zwecke.* Derselbe leistet z. B. bei der Herstellung der Solutio Albuminatis ferrici sehr gute Dienste. Strömendes W. groſse dialysierende Fläche und dünne Schicht der zu dialysierenden Fl. bewirken hierbei eine schnelle Dialyse bei verhältnismäſsig geringem Wasserverbrauch.

Der Dialysator besteht aus einem länglich viereckigen, ziemlich flachen Holzkasten (siehe Zeichnung). Die lichte Weite beträgt 43 × 23 cm bei 3 cm Tiefe. Diese Maſse entsprechen der Hälfte der Gröſse des von Le Nobel empfohlenen englischen Pergamentpapieres. An den Breitseiten befinden sich in einem Abstand von 2 cm die beiden Scheidewände S und S_1 eingesetzt, so daſs im ganzen drei voneinander gesonderte Räume A, B und C entstehen. Auf dem Boden des mittleren Raumes C befinden sich in Richtung der Langseiten auf dem Boden acht festsitzende Leisten L von 5 mm Höhe und 5 mm Breite in einem Abstand von 1,5 cm.

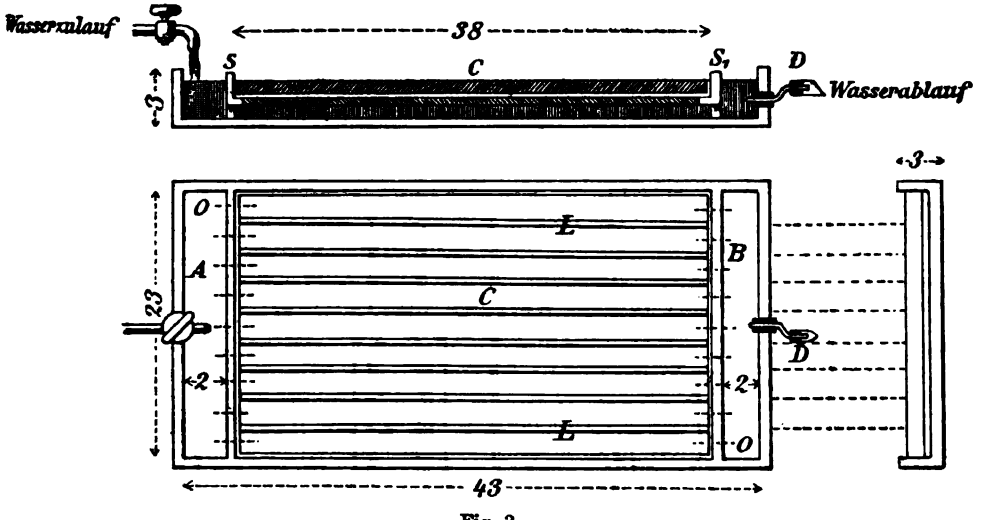


Fig. 3.

Durch kleine Öffnungen O in den Scheidewänden zwischen den Leisten ist eine Verbindung des Raumes C mit A und B hergestellt. Auf die Leisten wird das Pergamentpapier gelegt und mit einem aufwärts gerichteten Rand versehen, so daſs ein flacher Papierkasten entsteht, der sich an die Holzwände des mittleren Raumes C anlegt, während die den Boden bildende Papierfläche durch die hölzernen Leisten gestützt wird. Ist die zu dialysierende Eisenlösung eingefüllt, so daſs die zu dialysierende Schicht ungefähr 1 cm Höhe erreicht, so füllt man durch Einlaufenlassen von destilliertem W. bei A die übrigen Räume und trägt Sorge, daſs die Auſsenflüssigkeit in A und B mit der Höhe der zu dialysierenden Lsg. übereinstimmt. Man läſst jetzt zur allmählichen Erneuerung des W. bei A neues W. so langsam zufliefsen, daſs in einer Minute ungefähr 30 Tropfen auslaufen und ebensoviel W. aus dem Raume B durch die mittels eines Stopfens eingesetzte Glasröhre bei D ausläuft. Zur guten Höheneinstellung der Wasserschichten innen und auſsen ist das Glasröhrchen zweimal im Winkel gebogen, so daſs durch Drehung im Stopfen die richtige Höhe leicht erreicht werden kann. Bei der auf diese Weise eingeleiteten Dialyse tritt also das reine W. aus A durch die Öffnungen O in der Scheidewand S zwischen die einzelnen Leisten, strömt so unter dem Papier weg und nimmt hierbei die durch das Pergamentpapier durchgehenden Bestandteile (hier HCl) auf, tritt durch die Öffnungen in der Scheidewand S_1 in den Raum B, von wo der Ausfluſs erfolgt. Diese Einrichtung besitzt wesentliche Vorteile dadurch, daſs das Papier nicht leidet, vollkommene Dichtheit erzielt wird, und der Wasserverbrauch geringer ist, als bei dem alten Verfahren, nach welchem das W. alle 12 Stunden durch neues

ersetzt wird. Ist die Dialyse beendet, so wird der Kasten so geneigt, daſs alle Fl. in *A* sich in einer Ecke ansammelt, und der Inhalt mittels Heber herausgenommen. Der von KRUYSSE angewandte Apparat besteht aus Mahagoniholz. Die Anfertigung aus Glas, Porzellan oder gut glasierter Thonware dürfte bei dem gegenwärtigen Stande der Technik keine Schwierigkeiten bereiten und diese Apparate zu einem empfehlenswerten und gesuchten Artikel machen. (Pharm. Weekbl. v. Neederl. 1889. Nr. 50; durch PCH. **30**. 297—99.) ARENDT.

Tiegelschmelzöfen *mit Leuchtgasheizung.* Von der groſsen Zahl empfohlener Tiegelschmelzöfen mit Leuchtgasheizung haben sich in chemischen Laboratorien u. a. die nachstehenden wohl bewährt:

Fig. 4. Ofen für kleine Schmelztiegel bis zu 50 mm äuſserem Durchmesser aus feuerfestem Thon in Eisen gefaſst, mit Flammen- und Tiegelmantel u. Dreizackplatte zum Aufsetzen des Tiegels, an einem Stativ in verschiedener Höhe festzustellen. (Ohne und mit Lampe, resp. 6,50 und 11,00 M.)

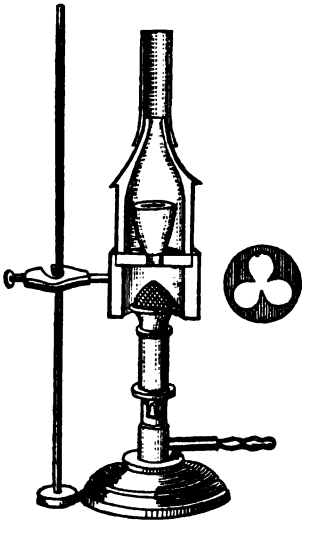


Fig. 4.

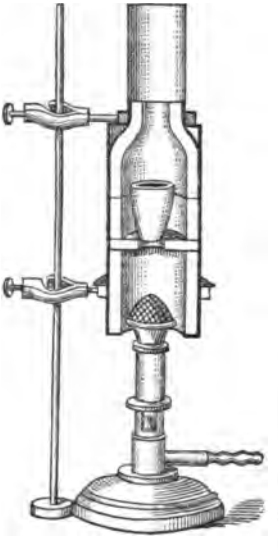


Fig. 5.

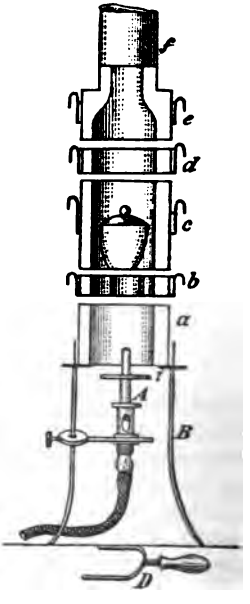


Fig. 6.

Fig. 5. Ofen von gleicher Gröſse, wie der vorige, nur mit zwei Haltern am Stativ und Ring zur Verlängerung des Tiegelmantels. (Ohne und mit Lampe, resp. 7,50 und 15 M.)

Fig. 6. Öfen mit 5 cylindrischen, in Eisen gefaſsten, übereinander setzbaren Tonteilen *abcde* von 10 mm Wandstärke *i*, auf einem starken Dreifuſs *B* ruhend und mit einfachem Gasbrenner *A*, an dem Dreifuſs verschieden hoch zu befestigen. *f* 25 cm langes eisernes Zugrohr. Die in Eisenblech gefaſsten Thonteile sind mit je zwei kleinen Winkeln versehen, in welche man behufs Wegnahme einzelner heiſser Teile eine Gabel *D* schiebt. Ganze Höhe des Ofens inkl. Dreifuſs u. Zugrohr 65 cm. (Geeignet für Schmelztiegel bis zu 40 u. 60 mm Durchmesser, auf Dreifuſs mit Gabel und Lampe, resp. zu 10,50 und 11,75 M.)

Fig. 7. Ofen für Tiegel bis zu 100 mm äuſserem Durchmesser aus in Eisenblech

gefafstem Flammenmantel von feuerfestem Thon mit drei durch Schrauben verstellbaren Füfsen, Dreizackplatte für den Tiegel, Tiegelmantel, Ring zur Verlängerung desselben, Dorn und Schornstein von 50 cm Länge. (Ohne und mit Lampe, resp. 36 u. 48,50 M.)

Fig. 8. Ofen für Schmelztiegel bis 60 mm äufserem Durchmesser, bestehend aus Flammenmantel, Cylindermuffel mit Deckel, Ofenmantel und Dom von feuerfestem Thon, in Eisen gefafst, mit verstellbarer Gaslampe am Dreifufs und 50 cm langem Zugrohr. (Mit Lampe 25,50 M.)

Die Öfen sind u. a. von der Firma Dr. ROBERT MÜNCKE in Berlin NW., Louisenstrafse 58, zu den beigesetzten Preisen zu beziehen. (BHZ. **48**. 169—70.)

ARENDT.

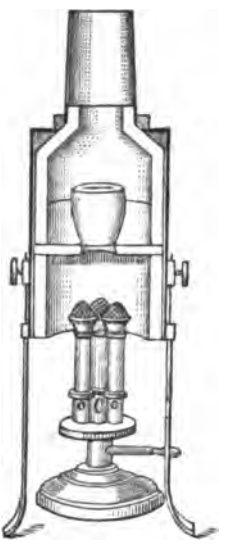


Fig. 7.

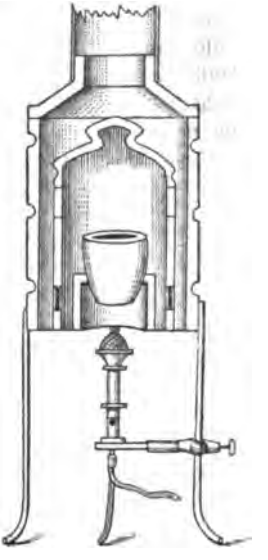


Fig. 8.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. U. Pickering, *Die Ausdehnung des Wassers und anderer Flüssigkeiten.* Vf. giebt einige Bestimmungen der Dichte des W. bei verschiedenen Temperaturen, welche bei 10 und 15° eine plötzliche Änderung der Ausdehnung andeuten. Bei Prüfung der Resultate von PIERRE, KOPP, ROSETTI etc. stellte sich diese Änderung ebenfalls heraus, ebenso wie eine solche zwischen 50—60°. PIERRE's Resultate zeigen auch bestimmte Änderungen bei 0 und 2,5°. PIERRE's Resultate mit elf organischen Säuren wurden ebenfalls geprüft, und in den meisten Fällen erschienen ebenfalls plötzliche Änderungen bei gewissen Temperaturen, welche für verschiedene Fll. verschieden waren. Nahezu alle diese Resultate zeigen, dafs die Dichten von Fll. eine Reihe von parabolischen Kurven zweiter Ordnung bilden, welche sich tangential nicht berühren und daher sich in eine Reihe von geraden Linien differenzieren, welche an den Punkten, wo die Unterbrechungen stattfinden, nicht zusammentreffen. (LChS. [16/5.*]; ChN. **59**. 249. 24/5.)

SACHSSE.

N. Piltschikoff, *Über die elektrolytische Polarisation durch die Metalle.* In einer Zelle, bestehend aus einer Kupferplatte als Anode und Platinplatte als Kathode in Kupfervitriol tritt beim Durchleiten eines Stromes eine elektromotorische Gegenkraft auf, trotzdem die chemische Arbeit an beiden Polen sich zu kompensieren scheint. Vf. sieht die Ursache dieser Polarisation (0,02—0,04 Volt) darin, dafs das aufgelöste und niedergeschlagene Kupfer verschiedene molekulare Beschaffenheit besitzt. Wählt man die elektromotorische Kraft, welche den primären Strom treibt, kleiner, als die Gegenkraft, so dauert es längere Zeit, bis sich das Kupfer auf der Pt-Platte abzuscheiden beginnt. Ähnlich verhielt sich das System Au, Zn, $ZnSO_4$. (Cr. **108**. 898 bis 900. [7/5.*].)

NERNST.

Edgar F. Smith, *Oxydationsversuche mittels des galvanischen Stromes.* Als in einem Nickeltiegel 10 g Ätzkali vorsichtig, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, geschmolzen wurden, dann, während das Alkali durch eine kleine Flamme geschmolzen erhalten wurde, der Tiegel mit dem negativen Pol der Batterie verbunden wurde, während der als negative Elektrode dienende Platindraht gerade unter die Oberfläche des geschmolzenen Kalis tauchte, gepulverter Kupferkies auf das Kali gebracht und wegen der heftigen Reaktion mit einem Uhrglase bedeckt wurde, gelang es, innerhalb 10 Minuten 0,17 g Mineral vollständig zu zersetzen, was durch die Bestimmung der H_2SO_4 in der in W. gelösten Schmelze nach dem Abfiltrieren der Oxyde und Ansäuern konstatiert wurde. Es ist jedoch erforderlich, einen Strom von 1 Ampère anzuwenden und am Schlufs vor dem Unterbrechen den Strom einige Zeit umzukehren.

Die Oxydation von Eisenkies und Chromeisenstein ist dem Verf. noch nicht gelungen. (B. **22**. 1019—21. Univ. Pensylvania.) FRIEDHEIM.

W. H. Perkin, *Das magnetische Rotationsvermögen von Stickstoffverbindungen.* In früheren Mitteilungen hat Vf. gezeigt, dafs in dem magnetischen Felde die Polarisationsebene des Lichtes in ungesättigten Kohlenstoffverbindungen stärker, als in gesättigten Verbb. gedreht wird. In der gegenwärtigen Arbeit wird gezeigt, dafs die magnetische Rotation von N-Verbb. in der gleichen Weise in Beziehung steht zu dem Wechsel in der Valenz des Stickstoffes.

Nitrate, Nitrite und Nitroverbindungen. Die spezifische Rotation derselben ist niedrig, und zwar:

Salpetersäure	1,180	Nitroglycerin	5,405
Methylnitrat	2,057	Isobutylnitrit	5,510
Äthyl „	3,084	Nitromethan	1,858
Propyl „	4,085	Nitroäthan	2,837
Isobutyl „	5,180	Chlorpikrin	5,384
Äthylen „	3,768		

Die Differenz zwischen Salpetersäure und einem Äthersalze derselben (z. B. 2,057—1,18 = 0,877) kann mit der Differenz zwischen den Säuren der Fettreihe und deren Äthersalzen verglichen werden (z. B. Methylformiat 2,495, Ameisensäure 1,671, Differenz 0,824). Die Vermehrung des Wertes für das Nitrat ist geringer, als man erwarten sollte. Der gewöhnliche Wert für CH_2 ist 1,023. Die hohe Rotation des Isobutylnitrits im Vergleiche mit dem entsprechenden Nitrate zeigt den Einfluſs des ungesättigten Stickstoffes. Ebenfalls bemerkenswert ist, dafs das Chlorpikrin eine geringere Rotation hat, als das Chloroform (5,559).

Amine. Mit Ammoniak werden sehr nahe dieselben Werte erhalten, gleichgültig, ob man es in wss. oder alkoh. Lsg. anwendet (1,81 und 1,826). Die wss. Lsg. enthielt 31, die alkoh. 14,48% NH_3. Hieraus scheint zu folgen, dafs geringe oder gar keine Verb. zwischen dem NH_3 und dem Lösungsmittel eintritt. Ähnliche Beobachtungen an Mischungen gleicher Volume von Iobutylamin und W. oder A. und von Piperidin und W. in dem Verhältnisse $C_5H_{11}N : H_2O$ zeigen jedoch, dafs in diesem Falle Verb. bis zu einem gewissen Grade eintritt.

	Ber.	Gef.	Differ.
Isobutylamin und W.	11,200	11,099	0,101
„ „ A.	10,459	10,361	0,098
Piperidin und W.	6,810	6,724	0,086.

Die Wirkung von Kohlenwasserstoffradikalen auf Amine wurde an folgenden Fällen untersucht:

Äthylamin	3,609	Allylamin	5,587
Diäthylamin	5,662	Pentamethylendiamin	7,491
Triäthylamin	8,518	Anilin	16,162
Propylamin	4,563	Methylanilin	19,629
Dipropylamin	7,549	Dimethylanilin	22,823
Tripropylamin	11,664	Piperidin	5,810
Isobutylamin	5,692	Pyridin	8,761
Diisobutylamin	9,936		

Aus diesen Zahlen ersieht man, daſs die Wirkung der Einführung eines einzigen Radikals in NH_3 etwas geringer ist, als die Wirkung der gleichen Änderung in homologen Reihen, nämlich 1,023 für CH_2. Die Rotation wird verhältnismäſsig mehr gesteigert durch die Ersetzung eines zweiten H-Atoms, namentlich besteht aber ein sehr bestimmter Unterschied zwischen den sekundären und tertiären Aminen.

Das Studium der Aminsalze hat ebenfalls bemerkenswerte Resultate ergeben. Anstatt einer Verminderung, welche gewöhnlich die Bild. einer Verb. begleitet, findet man gewöhnlich die Rotation etwas höher, als sich durch Addition der Rotationen der Bestandteile berechnen läſst, z. B.:

	Gef.	Ber.	Diff.
Ammoniumchlorid	6,096	6,032	+0,064
Äthylammoniumchlorid	7,997	7,823	+0,174
Diäthylammoniumchlorid	9,890	9,876	+0,020
Piperidinchlorid	10,034	10,024	+0,010.

Dagegen verhält sich Triäthylammoniumchlorid normal, und dasselbe ist auch bei Ammoniumnitrat und Sulfat der Fall:

	Gef.	Ber.	Diff.
Triäthylammoniumchlorid	11,724	12,732	—1,008
Ammoniumnitrat	2,316	2,998	—0,686
Ammoniumsulfat	4,963	5,951	—0,988.

Aus diesen Resultaten folgert Vf., daſs in ungesättigten Verbb. des dreiatomigen Stickstoffes der Stickstoff einen gröſseren Einfluſs hat, als wenn er in gesättigtem Zustande ist, wobei der Unterschied der Werte ungefähr 0,5 ist. (LChS. [16/5.*]; ChN. 59. 247—48. 24/5.) SACHSSE.

W. Ostwald, *Über die Einheit der Atomgewichte.* Vf. ergreift in der Frage, ob das Atomgewicht des Sauerstoffs oder Wasserstoffs die Einheit der Atomgewichte sei, das Wort, um im Gegensatz zu L. MEYER und SEUBERT zu betonen, daſs „die thatsächliche Norm für die Auswertung der Atomgewichte aller anderen Elemente der Sauerstoff ist", daſs es „durch nichts gerechtfertigt ist, diese Norm nicht als solche zu behandeln". Von den möglichen Werten, welche man für den Sauerstoff wählen könnte, empfiehlt sich am meisten O = 16. Das Verhältnis H : O ist mit einer Unsicherheit von mindestens 0,3 % behaftet, die durch die neueren Forschungen nicht beseitigt ist. (B. 22. 1021—24.) FRIEDHEIM.

William Hallock, *Chemische Wirkung fester Körper aufeinander.* Vf. hat früher nachgewiesen (88. 965), daſs durch gelindes Aufeinanderpressen der betr. Metalle leichtschmelzbare Legierungen gebildet werden können, daſs es z. B. möglich ist, durch bloſses Aneinanderdrücken frischer Schnittflächen von Kalium und Natrium die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierung dieser beiden Metalle zu erzeugen. In längerer Ausführung präzisiert er seine Ansicht über diese Erscheinung dahin, daſs dieselbe nur ein Spezialfall eines allgemeinen Gesetzes ist, nach welchem, falls der resultierende Körper ein Lösungsmittel für ein oder mehrere der aufeinander einwirkenden Stoffe sei, stets eine Einwirkung von beliebigen Körpern, auch wenn sie feste sind, stattfinde. (Sil. 32. 402—6. Mai.) FRIEDHEIM.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über die Löslichkeit der Salze. Antwort an Le Chatelier* (**89.** I. 664). Vf. verteidigt die Anwendbarkeit der von ihm gegebenen exakten Formel. Wenn LE CHATELIER meint, dafs jeder plötzliche Wechsel in der Natur des Lösungsmittels einer plötzlichen Veränderung in dem Gange der Kurve entsprechen müsse, so sei dies vollkommen richtig, sobald unter diesem Wechsel der Zusatz eines neuen Körpers verstanden werde. Dies sei aber hier nicht der Fall, da es sich nur um den Wechsel in den Verhältnissen zwischen ein und demselben Lösungsmittel u. demselben gelösten Körper handle. (Cr. **108.** 1013—15. [13/5.*].) SACHSSE.

H. Le Chatelier, *Über die Löslichkeit der Salze. Antwort an Roozeboom* (s. o.). Vf. bemerkt, dafs die mathematische Betrachtung bei dem in Frage stehenden Punkte nichts ausrichten könne, ebenso ohnmächtig sei freilich der Versuch, da es sich um sehr geringe Temperaturunterschiede, vielleicht nicht gröfser als $^1/_{100}^0$, handle. (Cr. **108.** 1015—16. [13/5.*].) SACHSSE.

G. Cesaro, *Reaktionsgeschwindigkeit von Marmor und isländischem Kalkspat mit einigen Säuren.* Vf. berechnet die von BOGUSKI (B. **9.** 1646) und SPRING (**88.** 241) erhaltenen Resultate neu, wobei er sowohl der Abnahme der Konzentration, sowie der wirksamen Oberfläche im Verlaufe der Auflösung Rechnung trägt. Es ergeben sich die absoluten Geschwindigkeitskonstanten aus den Messungen beider Beobachter in leidlicher Übereinstimmung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im allgemeinen nicht in jedem Augenblicke der Konzentration selber, sondern derselben vermindert um eine konstante Gröfse proportional; letztere variiert mit der Beschaffenheit des Carbonates und ist Null für den Marmor. Im übrigen hat die Arbeit vorwiegend mathematisches Interesse. (An. [6.] **17.** 5—36. 22/5.) NERNST.

G. Cesaro, *Beziehung zwischen der Angriffsgeschwindigkeit des Kalkspats durch Säuren und der optischen Elastizität senkrecht zur Angriffsfläche.* Weitere Ausführung dieser von SPRING (**88.** 241) vermuteten Beziehung; die Arbeit hat ausschliefslich mathematisches Interesse. (An. [6.] **17.** 37—51. 22/5.) NERNST.

K. Olszewski, *Bestimmung des Siedepunktes des Oxons und der Erstarrungstemperatur des Äthylens.* (W. **37.** 337. — C. **87.** 473.) ARENDT.

S. U. Pickering, *Die Natur der Lösungen, ihre Dichten, elektrische Leitungsfähigkeit, Wärmekapazität und Lösungswärme.* Die Lsgg., welche zu diesen Unterss. dienten, waren Chlorcalcium, Calciumnitrat und Schwefelsäure. Über die mit $CaCl_2$ erhaltenen Resultate wurde schon früher (**88.** 599) berichtet. Die Beobachtungen an Calciumnitrat haben zu gleichen Schlufsfolgerungen geführt. Bei Unters. von Schwefelsäurelsgg. fand Vf., dafs der erste Differentialquotient der Dichten eine unregelmäfsige Kurve und nicht die geradlinige Figur giebt, welche von MENDELEJEFF (**87.** 1012) berechnet worden ist. Auch wenn man die von MENDELEJEFF selbst gebrauchten Werte der Rechnung zu Grunde legt, wird die Figur krummlinig. Hierdurch wurde Vf. dazu geführt, MENDELEJEFF's Werte für den ersten Differentialquotienten der Alkoholdichten zu berechnen, und auch in diesem Falle entstand eine unregelmäfsige Kurve und nicht die von MENDELEJEFF angegebene geradlinige Figur. MENDELEJEFF's Angaben sind also irrtümlich. Die Schlufsfolgerung, zu welcher Vf. nach Diskussion aller Beobachtungen gelangt, ist wiederum wie früher die absolute Verwerfung jeder Lösungstheorie, welche die Bild. von Hydraten nicht berücksichtigt. (LChS. [16/5.*]; ChN. **59.** 248—49. 24/5.) SACHSSE.

W. Ostwald, *Über die Affinitätsgröfsen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben.* (Schlufs von **89.** I. 774). Traubensäure, Rechts- und Linksweinsäure besitzen eine innerhalb der geringen Beobachtungsfehler gleiche Leitfähigkeit; erstere zerfällt daher in Lsg. in die beiden anderen, ein Schlufs, den Vf. schon vor mehreren Jahren zog und der inzwischen auf ganz anderen Wegen mehrfache Bestätigung gefunden hat. Ein Vergleich der Kon-

stanten für Bernstein-, Äpfel- und Weinsäure, resp. 0,00666, 0,0397, 0,097 lehrt, dafs der Eintritt des zweiten Hydroxyls eine viel geringere Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt, als der des ersten. Fumarsäure ist sehr viel schwächer, als die Weinsäure; dies stimmt vollkommen mit den Anschauungen von VAN'T HOFF u. WISLICENUS über die geometrische Isomerie beider, nach welchen bei der letzteren Säure die beiden Carboxylgruppen einander viel näher stehen, wie bei der ersteren. Ebenso ist auch Citraconsäure viel stärker, als Mesaconsäure, die nach WISLICENUS in derselben Weise geometrisch isomer sind, wie Maleïnsäure und Fumarsäure. Die Messungen an den Thiophensäuren stimmen gut mit den Ansichten V. MEYER's über ihre Konstitution. Die Affinitätskonstante der Picolinsäure nimmt mit zunehmender Verdünnung ab; Vf. hält es daher für sehr möglich, dafs hier ein Gemenge von zwei Isomeren vorliegt, welche durch die bisherigen Hilfsmittel sich nicht haben trennen lassen. Auf die Messungen anderer Carbonsäuren des Pyridins, sowie auf die der Chinolincarbonsäuren, der Mekonsäuregruppe, der Säuren der Camphergruppe, der Toluidin- und Xylidinsäuren mufs verwiesen werden. Bei der Unters. der Amidobenzolsulfosäuren zeigte es sich, dafs die Amidogruppe in der o-Stellung die Säure am wenigsten schwächt, während sonst ausnahmslos die Einführung eines Radikals in diese Stellung von gröfstem Einflusse ist; diese auffallende Thatsache dürfte wohl in der besonderen Natur des Schwefelsäurerestes ihren Grund haben, wie Vf. auch schon an den Schwefelverbb. mehrfache derartige ungewöhnliche Erscheinungen bemerkt hat.

In einigen die mitgeteilten Resultate überschauenden allgemeinen Betrachtungen hebt Vf. hervor, dafs die Affinitätseigenschaften der Säuren sich besonders zur theoretischen Verwendbarkeit in Konstitutionsfragen eignen, weil dasselbe Atom oder Radikal je nach der Stelle, die es im Molekül einnimmt, von ganz verschiedener Wirkung ist. Diese Wirkungen sind nun offenbar Funktionen der räumlichen Entfernung vom Säurewasserstoffatom; man übersieht, dafs so sich zum ersten Male die Aussicht eröffnet, räumliche Messungen am molekul. Gebilde vorzunehmen. In dieser Hinsicht dürfte folgendes Ergebnis des Vf.'s aufserordentliches Interesse beanspruchen. Succinanilsäure änderte ihr Leitvermögen nur ganz unbeträchtlich, als Cl in der o-, m- oder p-Stellung eingeführt wurde, während es sonst von allergröfstem Einfluſs ist. Dies rührt wahrscheinlich daher, dafs bei dieser Säure das substituierte Cl in einer Entfernung vom Säurewasserstoff sich befindet, welche bereits aufserhalb des Wirkungsbereiches der Molekularkräfte liegt, und stimmt dies vollkommen mit der aus ganz anderen Betrachtungen gezogenen Folgerung, wonach die Wirkung der Molekularkräfte mit der Entfernung sehr schnell abnimmt und schon in äufserst geringen Distanzen Null wird.

Am Schlusse der Abhandlung finden sich die zahlreichen untersuchten Säuren — es sind deren 243 — in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt. (ZP. **3**. 369—422. 21/5. [Dezember 88.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

G. Tamman, *Zur Konstitution der Legierungen.* (*Erste Mitteilung.*) Nach VAN'T HOFF ist bekanntlich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $D = 0{,}0198 \frac{T^2}{w}$, wo T die absolute Temperatur des F. und w die Schmelzwärme bedeutet. Vf. hat diese Beziehung nun auf die Legierungen von Metallen mit Quecksilber angewendet; falls nur wenig fremdes Metall zum Hg hinzugesetzt wird, friert beim ersteren reines Lösungsmittel (Hg) aus, und die theomodynamischen Schlufsfolgerungen werden auch auf diese Gattung Legg. anwendbar. Die Messungen des Vf. tragen orientierenden Charakter; er hält sich fern von einer übereilten Anwendung des RAOULT'schen Gesetzes, wie es von RAMSAY (**89**. I. 665.) und HEYCOCK und NEVILLE (**89**. I. 666.) kürzlich bei analogen Unterss. geschehen ist. Die VAN'T HOFF'sche Gleichung zeigte sich bei Zusatz von K, Na, Th, Zn, Bi zum Hg annähernd erfüllt, wenn man die mole-

kulare Gefrierpunktsdepression auf die Atomgewichte dieser Metalle bezieht; es erscheint daher der Schluſs nicht zu gewagt, daſs diese Metalle im Hg als Atome in Lsg. gehen, wie es ja auch für eine Anzahl Metallgase nach Bestimmungen der DD. feststeht, daſs ihr Molekül einatomig ist. Die Unterss. des Vf.'s über die Gefrierpunktserniedrigungen, welche Na durch Zusatz geringer Mengen anderweitiger Metalle erführt, lieferten gänzlich unerwartete Resultate; so stieg die molekulare Erniedrigung in einzelnen Fällen aufserordentlich mit zunehmender Konzentration des gel. Metalles, und lassen sich daher vorläufig über die Molekulargröſse dieser Metalle kaum sichere Schlüsse ziehen. (ZP. **3**. 441—49. 21/5. [März.] Dorpat.) NERNST.

J. H. van't Hoff und **L. Th. Reicher**, *Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung.* Wenn man zwei Salze in Lsg. bringt, so bilden sich bekanntlich auch die beiden anderen, welche aus diesen durch doppelte Umsetzung entstehen können; engt man die Lsg. durch Abdampfen ein, so können aber nur drei derselben ausfallen, weil hierauf nach weiterem Einengen die Konzentration des vierten sich nicht mehr ändert. Nur bei einer bestimmten Temperatur können alle vier Salze mit der gesättigten Lsg. in Gleichgewicht sein; oberhalb derselben muſs eines, unterhalb ein anderes verschwinden. Vff. zeigen, wie man diese Umwandlungstemperatur, die also einem „Übergangspunkt" entspricht, aus den Löslichkeitsverhältnissen der Gemische auffinden kann; für den Fall, daſs die Salze wenig löslich sind, wird aus der Theorie der elektrolytischen Dissociation eine Formel abgeleitet, welche die Umwandlungstemperatur aus den Löslichkeiten der einzelnen Salze berechnen läſst. Vff. haben die Unters. für ein Gemisch von Glaubersalz und Chlorkalium durchgeführt; oberhalb 3,7° wandelt sich dasselbe in Kaliumsulfat und Kochsalz um. (ZP. **3**. 482—87. 21/5. [April.] Lab. Amsterdam.) NERNST.

S. U. Pickering, *Über die Neutralisationswärme von Schwefelsäure.* Auf die Neutralisationswärme ist das Verhältnis des vorhandenen W. von Einfluſs. Mittels der THOMSEN'schen Bestimmungen der Wärme, welche sich bei der Verdünnung der betreffenden Lsgg. entwickelt, lassen sich annähernd die Neutralisationswärmen bei Verdünnung mit unendlichen Mengen von W. berechnen. Die Werte für 2 HCl und H_2SO_4 werden so 27,416 und 30,477 Cal. statt 27,480 und 31,380 bei Ggw. von 200 H_2O. Indes waren THOMSEN's Resultate über die Verdünnung der Schwefelsäure nicht ausreichend, um den plötzlichen Wechsel zu zeigen, welcher an dem äuſsersten Ende der Kurve eintritt, und wenn die Korrektion von einer ausgedehnteren Versuchsreihe abgeleitet wird, welche Vf. ausgeführt hat, so reduziert sich der Wert für Schwefelsäure auf 28,197 Cal., welcher innerhalb der Versuchsfehler derselbe ist, wie der für Salzsäure. (LChS. [2/5.*]; ChN. **59**. 237. 17/5.; JCh. **55**. 323—26. Juni.) SA.

Massol, *Über Ammoniummalonate.* Die Neutralisationswärmen sind:

$C_3H_4O_4$ (1 Äq. = 4 l) + NH_3 (1 Äq. = 2 l)	+12,14 Cal.
$C_3H_4(NH_3)O_4$ (1 Äq. = 6 l) + NH_3 (1 Äq. = 2 l) . . .	+12,90 „
$C_3H_4O_4$ (1 Äq. = 4 l) + $2NH_3$ (1 Äq. = 2 l)	+25,04 „

Das *saure Malonat*, $C_3H_4(NH_3)O_4$, erhält man in schönen farblosen Krystallen beim Eindampfen der Lsg. Die Lösungswärme für 1 Äq. = 121 in 6 l W. bei 16° wurde zu −6,01 Cal. gefunden. Als Bildungswärme hat man hiernach:

$C_3H_4O_4$ fest + NH_3 Gas = $C_3H_4(NH_3)O_4$ fest . . . . +22,78 Cal.

Nach FINKELSTEIN verlieren die Lsgg. des neutralen NH_3-Malonates beim Eindampfen Ammoniak und geben saure, nicht krystallisierende Prodd. Dasselbe findet auch statt, wenn man die Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur über gebranntem Kalk stehen läſst. Vf. hat diese Vers. wiederholt und in der That zwar krystallinische Prodd., aber von veränderlicher Zus. erhalten. Indes entsteht das *neutrale Malonat*, $C_3H_4(NH_3)_2O_4$, wenn man trocknes NH_3-Gas über entwässertes und fein gepulvertes

saures Malonat hinwegleitet. Die Lösungswärme desselben (1 Aq. = 138 in 8 l W.) wurde zu —2,53 Cal. bei 15° gefunden. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme:

$$C_6H_4O_8 \text{ fest} + 2NH_3 \text{ Gas} = C_6H_4(NH_2)_2O_8 \text{ fest} \quad . \quad . \quad . \quad +41{,}015 \text{ Cal.}$$

(Cr. **108**. 1060—61. [20/5.*].) SACHSSE.

J. Ossipoff, *Über die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen.* Wasserhaltige Traubensäure $(C_4H_6O_6.H_2O)_x$ gab für 1 g Substanz im Mittel 1652,63 cal., die wasserfreie Säure $(C_4H_6O_6)_x$ gab 1851,19 cal., der Methyläther $[C_4H_4O_4(OCH_3)_2]_x$ 3474,59 cal., der Methyläther der Rechtsweinsäure 3473,85 cal. Da man das Molekül der Weinsäure als einfach ansieht, so läfst sich hier die Verbrennungswärme eines Moleküls des Äthers berechnen. Man findet dann 618 345 cal. Wendet man nun auf diesen Ä. die Regel von BERTHELOT an, so kann man daraus die Verbrennungswärme der Rechtsweinsäure berechnen. Nach derselben ist die Verbrennungswärme einer Säure gleich der ihres Äthers, weniger der Verbrennungswärme des entsprechenden Alkohols vermehrt um den konstanten Wert von 2000 cal., beide sovielmal genommen, als der alkohol. Rest in das Äthermolekül eintritt. Man findet hiernach 274 345 cal. als Verbrennungswärme eines Moleküls Weinsäure. Unglücklicherweise kennen wir weder die Gröfse des Moleküls der wasserhaltigen, noch der wasserfreien Traubensäure mit Sicherheit, nehmen wir aber an, dafs dasselbe ebenso einfach ist, wie das Molekül der Weinsäure, so haben wir 618 477 cal., bez. 274 477 cal. für den Methyläther der Traubensäure und für die wasserfreie Traubensäure. Wendet man dieselbe Hypothese wie oben an, so folgt daraus 277 642 cal. für die wasserhaltige und 277 678 cal. für die wasserfreie Säure. Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen der Traubensäure in beiden Zuständen überschreitet also nicht die Grenzen der Versuchsfehler und ist gleich Null zu setzen. Dieses Resultat ist nicht unerwartet, denn schon 1875 haben BERTHELOT und JUNGFLEISCH gezeigt, dafs die Verb. der festen wasserfreien Traubensäure mit festem W. einen thermischen Effekt hat, der beinahe gleich Null ist. (Cr. **108**. 1105—7. [27/5.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

F. Parmentier, *Über das Vorkommen von Natriumsulfat in der Atmosphäre.* Dasselbe wird namentlich aus dem Verhalten von übersättigten Lsgg. von Natriumsulfat erschlossen, welche bei der geringsten Berührung mit der atmosphärischen Luft erstarren, während die übersättigten Lsgg. anderer Salze bekanntlich ohne Gefahr der Berührung mit Luft ausgesetzt werden können. Wie kommt nun das Natriumsulfat staubförmig in die Luft? Seine allgemeine Verbreitung in Gewässern und im Boden ist zwar bekannt, nicht bekannt sind indes die Wege, auf denen das Salz staubförmig in die Luft übergeht. Vf. hat nun in den Sälen der Thermen von Rojat bei Clermont-Ferrand an den Wänden schöne Krystalle von Natriumsulfat gefunden, namentlich an den Teilen derselben, die mit Gips und Calciumcarbonat bedeckt waren. Die Herkunft dieses Sulfats ist folgendermafsen zu erklären. Die Wässer von Rojat sind reich an Natriumdicarbonat und an NaCl. Bei Ggw. von Calciumcarbonat giebt letzteres Chlorcalcium und Na-Carbonat. Dieses, sowie das Dicarbonat des Wassers setzen sich mit dem Gipse zu Natriumsulfat und Ca-Carbonat um, und ersteres krystallisiert an den porösen Wänden aus. Dieselben Vorgänge wie hier werden auch an anderen Orten stattfinden, wo dieselben Bedingungen vorhanden sind, und das aus dem porösen Substrat auskrystallisierte Sulfat wird von dem Winde in die Atmosphäre geführt. (Cr. **108**. 1113—16. [27/5.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Einwirkung der Säuren auf Hyposulfite.* Das Studium dieser Einw. kann zur Bestimmung der Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure oder wenigstens zur Bestimmung der Grenzen, zwischen welchen diese Wärme liegt, dienen,

denn das Freiwerden der unterschwefligen Säure ist untrennbar mit der Zers. derselben in schweflige Säure und Schwefel verbunden, wobei der Zustand des Schwefels je nach Umständen verschieden ist, und die schweflige Säure andererseits auf die noch nicht zers. unterschweflige Säure einwirkt, um sich mit derselben zu verbinden u. die kondensierten Säuren aus der Polythionsäurereihe zu liefern (vgl. **89**. I. 778), durch diese verschiedenen Rk. entstehen sehr komplizierte Erscheinungen. Vf. liefs auf Natriumhyposulfit verschiedene Säuren von ungleicher Energie einwirken und suchte die dabei eintretenden Rk. durch Bestimmung der in den ersten Minuten der Mischung entwickelte Wärme, sowie durch Bestimmung des Jods festzustellen, welches in dem ersten Augenblick oder in gewissen Zeiten nach der Mischung absorbiert wurde.

Borsäure ist ohne Einw. auf Natriumhyposulfit, wie sich daraus ergiebt, dafs sich keine Wärme entwickelt, und der Jodtiter der Fl. auch nach langer Zeit derselbe bleibt. Man mufs daraus schliefsen, dafs die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure höher ist als +11,6 Cal., die Wärme, welche bei der Bildung des Borax entwickelt wird. Die Wärmeentwicklung bei Mischung von *Essigsäure* mit dem Hyposulfit ist in den ersten Augenblicken Null, ohne dafs sich die Fl. trübt. Trübung tritt erst nach etwa $1^1/_2$ Minuten ein und vermehrt sich nach und nach, wobei auch der Jodtiter anfänglich etwas steigt und später wieder sinkt. Man mufs daraus schliefsen, dafs die unterschweflige Säure nur wenig aus ihrer Verb. mit Natron verdrängt wird, und dafs daher ihre Neutralisationswärme höher als +13,6 Cal. ist. Die Einw. der *Schwefelsäure* fand in sehr verd. Lsg. statt. Im Momente der Mischung bleibt die Fl. unverändert und entwickelt +0,1 Cal., aber sofort nachher trübt sie sich unter Bildung von Schwefel, und es findet eine kleine Erniedrigung der Temperatur (—0,2 Cal.) statt. Der erste Effekt zeigt, dafs die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure geringer als die der Schwefelsäure ist. Die darauf folgende Wärmeabsorption wird hervorgerufen durch die Zers. der unterschwefligen Säure, die namentlich in konz. Lsgg. so rasch eintritt, dafs die anfängliche Wärmeentbindung gar nicht wahrzunehmen ist. Die Einw. der *Salzsäure* wurde unter verschiedenen Verhältnissen der Konzentration untersucht. Vf. schliefst daraus, dafs die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure der der Salzsäure sehr nahe liegt, d. h. beinahe dieselbe ist wie die der Unterschwefelsäure. Bis zu genaueren Bestimmungen kann sie ohne grofsen Irrtum zu +13,8 Cal. angenommen werden. (Cr. **108**. 971—78. [13/5.*].) SACHSSE.

Charles A. Cameron und **John Macallan**, *Untersuchungen über Selensäure und andere Verbindungen des Selens.* Nach BERZELIUS enthält höchst konzentrierte Selensäure 4% W., Fabian erhielt durch Erhitzen auf 265° nur 94,9% Säure, die unter der Luftpumpe auf 97,4% konzentriert werden konnte. Vf. erhielt durch Erhitzen auf 250° eine 97,75%ig. Säure, welche bei —51,5° unter kräftigem Aufrühren krystallisierte. Auf dem siedenden Wasserbade wurde eine 83,68%ige Säure erhalten, welche durch Erhitzen auf 180° im Vakuum und darauf folgendes Abkühlen in eine steinharte krystallinische Masse verwandelt wurde, die sich als wasserfreie H_2SeO_4 erwies. Die angewendete Säure mufs möglichst rein sein, es mufs ferner ein gutes Vakuum angewendet und zwischen Kolben und Pumpe ein Rohr mit HKO eingegeschaltet werden. (ChN. **59**. 219—20.) FRIEDHEIM.

H. Lescoeur, *Über die Krystallisation der wasserfreien Jodsäure.* DAVY hat angegeben, dafs Jodsäure mit Salpetersäure zusammen aus den wss. Lsgg. in flachen, rhomboidalen Krystallen anschiefse. Diese auch von SERULLAS u. DITTE bestrittene Angabe fand Vf. nicht bestätigt. Er fand aber, dafs, während aus Jodsäurelsg., die mit verd. HNO_3 versetzt ist, sich rhomboidale Säulen mit 1 W. ausscheiden, flache, aus trapezoidalen Tafeln bestehende Krystalle entstehen, wenn man Jodsäure in konz. HNO_3 l. und dann auskrystallisieren läfst; diese Krystalle sind wasserfrei. Aus Salpeter-

säure mittlerer Konzentration bilden sich Gemenge von wasserfreier Jodsäure und solcher mit 1 W. (BPar. [3.] **1**. 563—64. Mai. [12/4.*].) BODLÄNDER.

A. Besson, *Über einige Verbindungen des Stickstoffoxyds und Stickstoffdioxyds mit wasserfreien Chloriden.* NO wirkt unter bedeutender Wärmeentwickelung direkt auf $SbCl_5$ ein und bildet einen gelben krystallinischen Körper von der Zus. $2SbCl_5$, NO, der durch W. unter Entw. von NO_2 und NO zersetzbar ist und beim Glühen Sb_2O_4 zurückläfst. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhält man ihn gut krystallisiert. Ebenfalls gelbe Verbb. entstehen bei Einw. von NO auf $BiCl_3$, Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6. NO_2 gibt mit $SbCl_5$ hellgelbes, durch W. unter Entw. von NO_2 und NO zersetzbares $3SbCl_5$, $2NO_2$, welches in gleicher Weise gut kristallisiert erhalten werden kann und sich beim Erhitzen z. Tl. verflüchtigt. Auch mit anderen genannten Chloriden entstehen ziemlich unbeständige, durch W. zersetzbare Verbb. (Cr. **108**. [13/5.] 1012.) FRIEDHEIM.

L. Amat, *Über die phosphorige Säure.* In einer früheren Arbeit hat Vf. gezeigt (**88**. 884), dafs saures Natriumphosphat sich durch Einw. von Wärme in Natriumpyrophosphit umwandeln läfst. Die übrigen Phosphite scheinen sich wie das Natriumsalz zu verhalten, nur ist ihre Entwässerung viel schwieriger, und man mufs sie im trocknen Vakuum möglichst hoch erhitzen. Die Lagg. der Pyrophosphite halten sich nicht unbestimmte Zeit, sondern nehmen W. auf und verwandeln sich in saure Phosphite: $P_2O_5H_2Na_2 + H_2O = 2POH(ONa)(OH)$. Eine wss. Lg. von Natriumpyrophosphit verwandelt sich um so rascher in saures Phosphit, je konzentrierter die Lg., und je höher die Temperatur ist. Namentlich beschleunigt auch die Anwesenheit, einer Säure z. B. von Schwefelsäure, die Umwandlung des Pyrophosphits aufserordentlich. Nimmt man viel Säure, so erfolgt diese Umwandlung augenblicklich, nimmt man weniger, so tritt der Einfluſs der Temperatur auf dieselbe mehr hervor. Um die pyrophosphorige Säure zu erhalten, mufs man bei möglichst niederer Temperatur und in verd. Lg. arbeiten. Man wendet das Bariumpyrophosphit an und zers. dieses durch die äquivalente Menge verd. Schwefelsäure, trotzdem enthält die von dem Bariumsulfat rasch abfiltrierte Lg. gewöhnlich gröfsere Mengen von phosphoriger Säure neben pyrophosphoriger Säure, und die Menge der ersteren vermehrt sich beim Stehen, bis die letztere ganz geschwunden ist. (Cr. **108**. 1056—58. [20/5.*].) SACHSSE.

T. E. Thorpe u. **J. W. Rodger**, *Thiophosphorylfluorid.* Dieses Gas kann durch Einw. von Arsentrifluorid auf Thiophosphorylchlorid oder durch Erhitzen einer Mischung von Wismuttrifluorid oder besser von Bleifluorid mit Phosphorpentasulfid erhalten werden. Da das Gas durch atmosphärische Luft und Feuchtigkeit zers. wird, so mufs die Luft in dem Apparat durch trockenen Stickstoff ersetzt werden, die Temperatur darf 250° nicht überschreiten. Das Gas ist ohne Einw. auf Quecksilber und kann in Glasgefäfsen aufbewahrt werden. Die Analysen und Bestimmungen der DD. ergaben die Formel PSF_3. Es ist ein durchsichtiges farbloses Gas, welches unter dem Druck von 10—11 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur sich zu einer farblosen beweglichen Fl. kondensiert. Es ist an der Luft selbstentzündlich und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Phosphorpentafluorid, Phosphorsäureanhydrid und schwefliger Säure. Beim Erhitzen oder Durchgang von elektrischen Funken wird es unter Abscheidung von S und P und Bildung von Phosphortri- oder -pentafluorid zers. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre bei hinreichend hoher Temperatur vor, so erhält man schliefslich Fluorsilicium. Die Verb. PSF_3 ist ferner ohne Einw. auf Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff oder Bzl. Im Ä. ist sie etwas l., und die Lg. brennt mit grünlicher Flamme. Durch W. wird sie nach und nach zu Schwefelwasserstoff, Fluorwasserstoff und Phosphorsäure zers.: $PSF_3 + 4H_2O = H_2S + H_3PO_4 + 3HF$. Schüttelt man das Gas mit einer mäfsig starken Alkalilsg., so wird es absorbiert unter Bildung eines Thiophosphats und eines Fluorids: $PSF_3 + 6NaOH =$

$Na_2PSO_3 + 3NaF + 3H_2O$. Mit gasförmigem NH_3 verbindet sich PSF_3 zu einem festen Prod.: $PSF_3 + 4NH_3 = 2\,NH_4F + P(NH_2)_2SF$. Einw. von W. auf dieses Prod. ergibt: $2NH_4F + P(NH_2)_2SF + H_2O = 2(NH_4F)HF + P(NH_2)_2HSO$, also Ammoniumfluorid, Fluorwasserstoffsäure und Thiophosphodiamidsäure. Behandelt man die Lsg. mit Kupfersulfat, so scheidet sich Kupfersulfid ab, und die filtrierte Lsg. setzt nach und nach ein krystallinisches Salz von blaugrüner Farbe ab, welches ein Doppelsalz von Kupferphosphat mit Kupfersiliciumfluorid $Cu_2P_2O_8.CuSiF_6$ ist. (LChS. [2/5*.]; ChN. **59**. 236—37. [17/5.]; JCh. **55**. 306—23. Juni.) SACHSSE.

Paul Sabatier, *Über die Geschwindigkeit der Umwandlung der Metaphosphorsäure.* (BPar. [3.] **1**. 702. — C. **89**. I. 666.) ARENDT.

Lefèvre, *Einwirkung der Meta-, Pyro- und Orthoarseniate der Alkalien auf die alkalischen Erden.* Wasserfreier Baryt l. sich leicht in schmelzendem Kaliummetaarseniat. Die beim langsamen Erkalten erhaltenen Krystalle verändern sich rasch durch W., werden trübe und wandeln sich in kleine Krystalle um, deren Zus. $2BaO.HO.AsO_5 + 2HO$ ist. Um ein unverändertes Prod. zu erhalten, wandte Vf. wasserfreies Glycerin an, welches die alk. Arseniate bei der Temperatur des Wasserbades l. und dann durch Waschen mit absolutem A. verdrängt werden kann. Auf diese Weise erhielt Vf. orthorhombische Prismen von der Zus. $2BaO.AsO_5$. Fügt man zu dem geschmolzenen Gemische von Baryt mit Kaliummetaarseniat noch Chlorkalium, so findet man dasselbe Prod., solange die Menge des Arseniats noch mehr als 60% des Gemisches ausmacht, sinkt sie darunter, so wirkt KCl auf das Bariumarseniat und bildet ein Chloroarseniat. Auch $BaCl_2$ gibt mit Kaliummetaarseniat das Prod. $2BaO.AsO_5$. Setzt man noch KCl hinzu, so kann man je nach den Verhältnissen ein Arseniat, einen Arsenapatit oder Wagnerit erhalten. Das Kaliumpyro- und -orthoarseniat mit KCl geschmolzen geben kleine Prismen von der Zus. $2BaO.KO.AsO_5$. Wird das prozentische Verhältnis der beiden Arseniate in dem Gemische zu gering, so erhält man Prodd., welche Chlor enthalten. Das Natriummetaarseniat verhält sich wie das Kaliumsalz. Das Natriumpyro- und -orthoarseniat geben $3BaOAsO_5$, welches durch sd. W. verändert wird.

In entsprechender Weise erhält man auch die Strontiumverbb. $2SrO.AsO_5$ und $2SrO.KO.AsO_5$ mit Hilfe des Kaliummetaarseniats. Mit dem Natriummetaarseniat erhält man je nach dem Mengenverhältnis des Strontiumoxyds entweder $2SrO.AsO_5$ oder ein Gemenge dieses Prod. mit $3SrO.AsO_5$. Letzterer Körper entsteht auch leicht mit dem Natriumorthoarseniat. Das Natriumpyroarseniat gibt $2SrO.NaO.AsO_5$.

Das Prod., welches man durch Schmelzen mit K.-Metaarseniat und Kalk erhält, ist weniger veränderlich durch W. als die entsprechende Ba- und Sr-Verbb. Man erhält orthorhombische Prismen von der Zus. $2CaO,AsO_5$. K-Pyro- und -Orthoarseniat geben $2CaO.KO.AsO_5$, mit Na-Metaarseniat entsteht eine Verb. $3CaO.3NaO.2AsO_5$ und mit Na-Pyro- und Orthoarseniat, Kalk und Chlornatrium $2CaO.NaO.AsO_5$. (Cr. **108**. 1058—60. [20/5*.]) SACHSSE.

E. P. Perman, *Der Siedepunkt von Kalium und Natrium.* Die Metalle wurden in einer hohlen eisernen Kugel erhitzt, deren Temperatur durch ein Luftthermometer bestimmt wurde. Das mittlere Resultat für Na war 742° und für K 667°. (LChS. [2/5*.]; ChN. **59**. 237. [17/5]; JCh. **55**. 326—30. Juni.) SACHSSE.

W. Crookes, *Seltene Erden.* Mit fünf photographierten Spektraltafeln, darstellend die Spektren des Didymiums, Samariums, Neodymiums, Praseodymiums, Decipiums, Erbiums, Holmiums, Thuliums, Dysprosiums, Yttriums, Mosandriums, Terbiums und Aluminiums. (JCh. **55**. 255—85. — C. **89**. I. 742.) ARENDT.

Troost und **Ouvrard**, *Phosphate und Silikate der Thor- und Zirkonerde.* (An. [6.] **17**. 227—46. — C. **87**. 1015 u. 1098.) ARENDT.

Armand Gautier und **L. Hallopeau**, *Über einige Metallsulfide.* Vff. setzen

ihre Unterss. über die durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Metalle erhaltenen Sulfide (**89**. I. 667) fort, indem sie zunächst die mit Nickel erhaltenen Verbb. beschreiben. Nach Sulfurierung des Nickels in Weifsglut erhält man zwei leicht zu trennende Substanzen, von denen die eine schwarz, zerbrechlich und pulverförmig, die andere geschmolzen metallglänzend und widerstandsfähig ist. Die erste Substanz ist das bekannte NiS, die andere ist ein Sulfid Ni_2S. Es hat einen an Messing erinnernden Metallglanz, ist nicht magnetisch und läfst sich pulvern. Das Pulver besteht aus metallisch glänzenden Krystallen, die aber bei fortgesetztem Reiben schliefslich schwarz werden, ein Zeichen für den Eintritt einer anderen Modifikation. Das Ni_2S zers. W. weder in der Kälte, noch in der Wärme und wird nur schwierig von HCl angegriffen, wobei sich neben H_2S noch H entwickelt, sein D.° ist 5,66. Längere Zeit der Einw. von CS_2 ausgesetzt, verwandelt sich Ni_2S in NiS. Durch Einw. von CS_2 auf Chrom erhielten Vff. nur das schon bekannte Cr_2S_3. Blei wird durch CS_2-Dämpfe in Bleiglanz verwandelt. Daneben bildeten sich häufig noch flüchtige Krystalle einer Verb., welche Vff. für ein Bleisulfocarbonat halten, das schon auf anderem Wege durch doppelte Zers. erhalten worden ist. (Cr. **108**. 1111—13. [27/5*.].)

SACHSSE.

J. A. Müller, *Über die Carbonylferrocyanwasserstoffsäure und einige Carbonylferrocyanide.* Bei der Fortsetzung der früher (**87**. 1220) mitgeteilten Versuche fand Vf., dafs sich das Kalium in dem ursprünglich allein dargestellten Kaliumcarbonylferrocyanid durch H und andere Metalle ersetzen läfst. Die freie Säure wurde durch Umsetzung des Kalisalzes mit Cuprisulfat und Zers. des Niederschlages durch H_2S erhalten. Sie scheidet sich beim Eintrocknen der Lsg. im Exsikkator als blättrige, farblose Krystallm. aus, von saurem und adstringierendem Geschmack; Zus.: $H_2FeCO(CN)_5$; sie zers. Carbonate und rötet Lackmuspapier. Beim Kochen entwickelt sich ziemlich viel CNH, und es scheidet sich ein blauvioletter Nd. aus, der sich in Kali unter Bildung von Carbonylferro- und Carbonylferricyanid l.; Ferrocyankalium bildet sich nicht, auch findet keine Entwickelung von CO_2 oder Bildung von Ameisensäure statt. Das Natriumsalz krystallisiert in monoklinen, hellgelben Säulen, enthält 6,2 Moleküle Krystallw. und verliert dasselbe völlig bei 110°. Das Silbersalz, durch Umsetzung des Kalisalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weifsen Nd., der sich auch im Dunkeln schnell schwärzt, wenn ein Überschufs von $AgNO_3$ angewandt war, weifs bleibt, wenn dessen Menge nicht genügte, um alles zu fällen; der Nd. enthält im ersteren Falle überschüssiges Silber, im zweiten etwas Kaliumnitrat. Im Vakuum getrocknet, hält das Salz W. zurück, bei 110° verliert es das W. unter Zers. Die Uranylverb., das Kobalt- und das Kupfersalz wurden auf ähnlichem Wege erhalten. Das Eisenoxydsalz $Fe^{III}Fe^{II}CO(CN)_5$ bildet einen violetten Nd.; es ist unl. in Kaliumchlorid und Nitrat, l. in saurem Natriumphosphat und in den Salzen organischer Säuren, selbst bei einem geringen Überschufs der freien Säuren, ebenso in Oxalsäure. Die übrigen organischen Säuren l. das Salz nicht, ebensowenig verd. Lsgg. von Phosphorsäure und H_2SO_4. Alle unl. Salze der Schwermetalle halten eine gewisse Menge W. zurück, von der sie ohne Zers. nicht befreit werden können. (An. [6.] **17**. 93—102. Mai.)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

E. Paternò und R. Nasini, *Über die Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Substanzen mit Hilfe des Gefrierpunktes ihrer Lösungen.*

I. Polymere Substanzen.

Cyansäure- und Cyanursäureäthyläther. Die in Benzollösungen erhaltenen Resul-

tate bestätigen die allgemeine Annahme, daſs der Cyanursäureäthyläther aus 3 Mol. Cyansäureäthyläther bestehe.

Metastyrol: Dasselbe war von R. SCHIFF durch spontane Polymerisation von Styrol erhalten worden. Es bildete eine gummöse, gelbliche M. von der Härte des Kautschuks. Die Verss. wurden mit Benzollösungen verschiedener Konzentration angestellt. Nach dem Resultate der Verss. würde das Molekulargewicht in verd. Lsgg. der Formel $(C_8H_8)_2$, und in konzentrierteren Lsgg. den Formeln $(C_8H_8)_4$ und $(C_8H_8)_5$, resp. einem Mittelwerte derselben entsprechen.

II. Isomere und verschiedene Substanzen.

Apiol und Isoapiol. Die Verss. bestätigen die Annahme von CIAMICIAN und SILBER, daſs die beiden Körper Isomere und nicht Polymere sind.

Urimidobernsteinsäuren. Diese von PIUTTI beschriebenen Säuren, nämlich die linksdrehende und die optisch inaktive, gaben in verd. wss. Lsgg. Werte, welche für beide Säuren auf die Formel $C_6H_6N_2O_4$ hinführen.

Benzolhexachloride. Die mit der α-Verb. in essigs. Lsg. erhaltenen Resultate stimmen zur Formel $C_6H_6Cl_6$, und deuten auf keine Dissociation hin.

In Benzollösungen wechselt der Erniedrigungskoeffizient mit der Konzentration. In verd. Lsgg. ergeben sich zl. hohe molekulare Erniedrigungen, in konz. Lsgg. dagegen normale Werte. Das β-Derivat konnte nur in verd. Benzollösung untersucht werden. Die erhaltenen Resultate sprechen für eine Isomerie und nicht Polymerie der beiden Verbb.

Diphensäureanhydrid. Die Verb. wurde in essigs. Lsg. untersucht, worin sie swl. ist. Die Resultate führten zu einer einfachen Formel und lieſsen vermuten, daſs eine Dissociation der Verb. erfolgt sei, da diese mit Essigsäure leicht Diphensäure und Acetanhydrid liefert. In der That l. h. Essigsäure viel von dem Anhydrid auf, welches bei dem Erkalten nicht wieder auskrystallisiert. Die Formel des Anhydrides würde $(C_6H_4CO)_2O$ sein. Diese Resultate der Vff. wurden schon von GRÄBE (**88**. 1385) mitgeteilt.

Pikrinsaures Naphtalin, $C_{10}H_8C_6H_2(NO_2)_3OH$. In essigs. Lsg. variiert der Erniedrigungskoeffizient sehr mit der Konzentration. Die in verd. Lsgg. erhaltenen Werte sprechen für eine völlige Spaltung des Moleküls in Pikrinsäure u. Naphtalin. Die in konz. Lsgg. erhaltenen Resultate nähern sich den normalen.

Chlorcampher. Die in einer Benzollösung und einer essigs. Lsg. erhaltenen Werte bestätigen die Formel $C_{10}H_{15}ClO$, welche allgemein angenommen wird, deuten aber auch auf eine partielle Dissociation hin.

Dimethylhydrochinon, $C_6H_4(OCH_3)_2$. In einer essigs. Lsg. wurde der normale Wert erhalten.

Benzil. In einer Benzollösung ergab sich fast genau das der Formel $C_6H_5CO—COC_6H_5$ entsprechende Resultat 49.

Benzoïn. In einer essigs. Lsg. wurde die Formel $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$ bestätigt gefunden.

Thymochinon. In Benzollösungen und in essigs. Lsgg. erhaltene Werte entsprechen der Formel $C_{10}H_{12}O_2$.

Carvol. Ein in Benzollsg. gemachter Vers. bestätigte die Formel $C_{10}H_{14}O$.

Verbindung von Carvol mit Schwefelwasserstoff. Der bei der Behandlung von Carvol in alkohol. Lsg. mit H_2S resultierende Körper gab in Benzollösung Werte, welche die Formel $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$ bestätigen.

Dehydracetsäure. Der Säure kommt die Formel $C_8H_8O_4$ zu, wie ein Vers. in essigs. Lsg. ergab.

Dehydracetsäureamid. Der in einer essigs. Lsg. erhaltene Wert stimmt zur einfachen Formel $C_8H_9NO_3$.

Benzoëšäurebenzimid. Ein Vers. in essigs. Lsg. führte zur Formel $C_6H_5CNH.C_7H_6O_2$.

Pinakonhydrat. Verss. in wss. Lsg. bestätigten die allgemein angenommene Formel $C_6H_{14}O_2.6H_2O$.

Amarin. In Benzollösung wurde ein etwas zu hoher Wert gefunden, der aber doch die allgemein angenommene Formel $(C_7H_6)_2N_2$ bestätigt.

Usninsäure und Usninanilid. Die Verbb. konnten nur in verd. Benzollösung untersucht werden. Die Werte stimmten nicht sehr gut zu den für diese Körper angenommenen Formeln $C_{18}H_{16}O_7$ und $C_{18}H_{16}O_7.C_6H_7N$. Beim Anilid findet wahrscheinlich eine Spaltung statt.

Kolloïde Substanzen. Wss. 2%ige Lsgg. von *Gelatine und Albumin* ergaben eine Erniedrigung um kaum einige $^1/_{100}$ Grade. Hiernach haben diese Körper ein sehr kompliziertes Molekül.

III. Neue Lösungsmittel.

Als neue Lösungsmittel bei den Gefrierpunkterniedrigungsbestimmungen wandten die Vff. an: *Paraldehyd, Anethol, Phenol* (vgl. EYKMAN, **87**. 1406; ZP. **2**. 964) und *Bromoform*, welches letztere nicht ganz rein erhalten werden konnte. Der Paraldehyd l. sehr ähnlich wie A. Sein F. liegt bei einer für diese Unterss. sehr bequemen Temperatur. Aus den erhaltenen Resultaten folgte indessen, daſs die Verb. sich für den Zweck nicht ohne weiteres eignet. Das Gleiche gilt vom Anethol. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 476—87. [7/4.*]; Gz. **19**. 195—209. 12/5.) BORNTRÄGER.

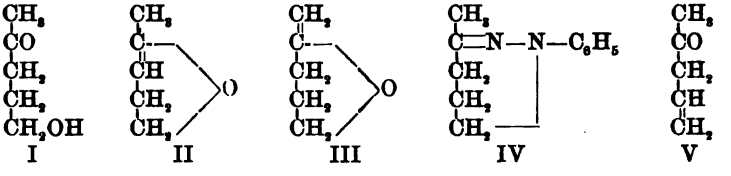
L. Aronstein und **A. F. Hollemann**, *Über die direkte Überführung von Derivaten des Acetylens in die des Äthylens durch Addition von Wasserstoff.* Ähnlich wie Tolan, welches durch Na und Methyl-A. oder durch Zn-Staub und Eisessig nur in Stilben, nicht in Dibenzyl übergeführt werden kann, nehmen auch andere, die Phenylgruppe enthaltende Körper nur 2 Atome H auf. So geht Phenylpropionsäure in Zimmtsäure, Phenylacetylen in Phenyläthylen über, dagegen entsteht aus Tetrolsäure Buttersäure, aus Acetylendicarbonsäure Bernsteinsäure. Natriumamalgam reduzierte Tetrolsäure in wässerigen Lsgg. zu Crotonsäure, und zwar entstand ausschlieſslich die feste, also die nach WISLICENUS (**87**. 1005) begünstigtere Modifikation. (B. **22**. 481—84. 27/5. [7/5.].) WAGNER.

E. Sokoloff, *Untersuchung der Kohlenwasserstoffe* C_8H_{16} *und* C_9H_{18} *aus Methyldipropylcarbinol und Äthyldipropylcarbinol.* (Jpr. **39**. 444—46. — C. **88**. 246.) AR.

H. G. Colman u. **W. H. Perkin**, *Acetopropyl- und Acetobutylalkohol.* In einer früheren Arbeit hat einer der Vf. gezeigt, daſs Acetobutylalkohol, welcher durch Kochen von Methyldehydrohexoncarboxylsäure mit W. erhalten war, sich von der Verb. gleichen Namens unterscheidet, welche LIPP (B. **18**. 3280) durch Kochen von Brompropylacetessigester mit verd. Salzsäure erhalten hat. Der K. des letzteren liegt bei 154—155°, während der erstere bei 227° sd. In einer seitdem erschienenen Arbeit haben FITTIG und ERLENBACH (**88**. 1059) eine bei 128° sd. Substanz beschrieben, welche sie anfänglich für Acetoisopropylalkohol ansahen, wobei sie die Bemerkung machten, daſs die von PERKIN für Acetopropyl- und Acetobutylalkohol gehaltenen Verbb. nicht die ihnen zugeschriebene Konstitution haben könnten. Später (**88**. 1330) haben FITTIG und ERLENBACH zwar erkannt, daſs ihre Verb. nicht Acetoisopropylalkohol, sondern einfach Acetoläthylester war, ohne aber ihre gegen den Acetobutyl- und Acetopropylalkohol gemachten Bemerkungen zurückzunehmen. Vff. haben es daher für notwendig gehalten, die fraglichen A. nochmals sorgfältig zu untersuchen. Zuerst wiederholten sie die Versuche von LIPP und fanden in der That zunächst den K. von 154—155° bestätigt. Weitere Versuche zeigten aber, daſs diese Temperatur nicht der K., sondern vielmehr der Zersetzungspunkt der Substanz ist, wobei der A. in sein Anhydrid und in W. zerfällt. LIPP's A. kann in nicht zu unreinem

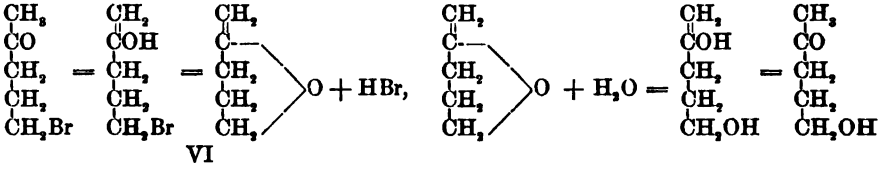
Zustande mit leichter Zers. unter vermindertem Drucke destilliert werden. Der K. ist 157° unter 100 mm und 171° unter 177 mm Druck. Bei der Destillation von Acetobutylalkohol aus Methyldehydrohexoncarboxylsäure unter denselben Umständen wurden fast die nämlichen K. beobachtet. Reiner Acetobutylalkohol wurde aus LIPP's unreinem Prod. durch Destillation im Dampfstrome, Fraktionieren des so erhaltenen Methyldehydrohexons und Lösen in W. erhalten. Es entstand so ein dickliches Öl, welches unter gewöhnlichem Drucke bei 225—227° sd. und in jeder Beziehung identisch mit dem Acetobutylalkohol aus Methyldehydrohexoncarboxylsäure war. (LChS. [2/5*.]; ChN. **59**. 237. [17/5.].) SACHSSE.

A. Lipp, *Über Normalacetopropylalkohol.* Der Vf. hat früher (B. **18**. 3275) aus Brompropylacetessigester und verd. HCl n-Acetobutylalkohol erhalten und nunmehr den n-Acetopropylalkohol in analoger Weise aus Bromäthylacetessigester dargestellt. Der n-Acetopropylalkohol I scheint zwei Anhydride zu bilden (II. u. III.)



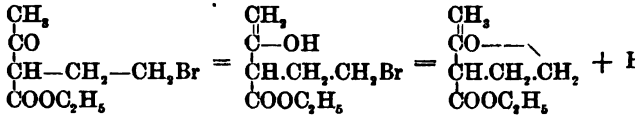
I II III IV V

Phenylhydrazin erzeugt ein Hydrazon, aus welchem zugleich W. abgespalten wird (IV.), HBr das Bromür des Alkohols (Brompropylmethylketon) welches durch festes KHO in das Anhydrid (III.) übergeht, nicht, wie erwartet werden könnte, in Allylmethylketon (V.). Für die Konstitution des Anhydrides III. spricht die jedenfalls unter intermediärer Bildung des Glykols VI erfolgende Bildung aus dem Bromid; die Bildung des Glykols aus den Anhydrid durch verd. HCl erfolgte auch durch Vermittelung desselben Glykols:



VI

Das Anhydrid III (Trihydromethylenfurfuran) ist wahrscheinlich identisch mit dem Acetyltrimethylen (H. I. 819) aus Acetyltrimethylencarbonsäure, die dann freilich als Trihydromethylenfurfurancarbonsäure bezeichnet werden müfste. Ihr Ester (**89**. I. 155) geht leicht durch verd. HCl in Acetopropylalkohol über, seine Entstehung aus zuerst entstandenen Bromäthylacetessigester erfolgte analog der des Furfurans aus Brompropylmethylketon:



Acetopropylalkohol, $C_6H_{10}O$, fl., ll. in A., W., Ä., unl. in K_2CO_3-Lsg., flüchtig mit Wasserdampf, D^0_0. 1,01586, zersetzt sich bei der Destillation und liefert das Anhydrid II, welches als *Dihydromethylfurfuran* bezeichnet werden kann, fl., K. 72—75°, unbeständig, *Essigsäureacetopropylester*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.O_2.C_2H_3$, fl., K_{728}. 213—214° (i. D.), zl. in W., *Benzoësäureacetopropylester*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.O_2.C_7H_5$, fl., K. 296—298°; *Brompropylmethylketon*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$, fl., K. 188—190°

unt. Zers., K_{20}. 105—106° (i. D.); Anhydrid III, (*Trihydromethylenfurfuran*), K_{718}. 110—111°, liefert mit Phenylhydrazin dasselbe Prod. wie Acetopropylalkohol und Trihydromethylenfurfuran. (B. **22**. 1196—1211. 27/5. [6/5.] München.) WAGNER.

Aug. Lambert, *Einwirkung von Borax auf mehratomige Alkohole.* D. KLEIN hat früher (**78**. 291) auf die stark saure Rk. hingewiesen, welche der Mannit annimmt, wenn man zu seiner konz. Lsg. eine kleine Menge Borsäure oder Diborat zusetzt. Glycerin, Erythrit, Dextrose, Lävulose und Galaktose verhalten sich wie der Mannit, während die Polyglykoside und Quercit auf Borax nicht reagieren. Nachdem Vf. die Richtigkeit dieser Beobachtungen geprüft hatte, untersuchte er die Einw. des Borax auf einige andere mehratomige Alkohole. Hiernach ist auch Äthylenglykol, Arabit, Arabinose, Dulcit, Mannitan und wahrscheinlich Sorbit fähig, gepaarte Borsäuren zu liefern, während Inosit und Quercit nicht sauer werden. (Cr. **108**. 1016. [13/5.*].) SACHSSE.

K. Hazura, *Über trocknende Ölsäuren* (VIII. Abhandlung). Vf. hat die flüssigen ungesättigten Fettsäuren des *Sonnenblumenöls* untersucht. Bei der Oxydation erhielt er *Sativinsäure*, $C_{18}H_{36}O_6$, *Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$ und Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$. Bei der Bromierung bildet sich Linolsäuretetrabromid. Es ergiebt sich aus diesen Resultaten, daſs das Sonnenblumenöl der Hauptsache nach aus den Glyceriden der *Linolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, u. der *Ölsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, besteht. Da die Ölsäure nur in geringer Menge vorhanden ist, so dürfte das Sonnenblumenöl das geeignetste Ausgangsmaterial für Linolsäure sein. (MCh. **10**. 190—95. 30/5. [11/4*.] Wien. Analyt. Lab. der techn. Hochsch.) WISLICENUS.

A. Grüssner und **K. Hazura**, *Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren aus Kaliumpermanganat.* (III. Abhandlung.) Nach einer früher aufgestellten Regel (**87**. 1023) addieren die ungesättigten Fettsäuren bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alk. Lsg. so viele OH-Gruppen, als sie freie Valenzen haben. Diese Regel bestätigt sich bei der *Brassidinsäure* und der *Ricinelaïdinsäure*. Die Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$, giebt, bei 80° oxydiert, eine Säure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$, die *Isodioxybehensäure* (rhombische Tafeln aus verd. A., unl. in W., wl. in Ä. u. k. A., ll. in Bzl. und Eisessig, F. 98—99°). Das Kalisalz krystallisiert aus W. in Nadeln, die Salze mit Erdalkalien und Schwermetallen sind flockige und unl. Ndd. *Ricinelaïdinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2(OH)$, giebt bei der Oxydation eine *β-Isotrioxystearinsäure*, $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$. Sie ist unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in A., Eisessig und h. Bzl., schm. bei 114—115°. Sie krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen. Die Salze verhalten sich wie die der Isodioxybehensäure. (MCh. **10**. 196—99. [11/4.*] Wien. Analyt. Lab. der techn. Hochsch.) WISLICENUS

F. Stanley Kipping und **W. H. Perkin**, *α-ω-Diacetylpentan und α-ω-Dibenzoylpentan.* Acetobutylbromid und Natriumacetessigsäureäthyläther wirken beim Erwärmen in alkoh. Lsg. auf einander ein und bilden *Äthyl-α-ω-Diacetylcapronsäureäther* $CO.CH_3(CH_2)_4.CH(COCH_3)COOC_2H_5$. Die Verb. ist ein farbloses Öl, welches bei 238—242° unter 220 mm Druck sd. Bei Behandlung mit alkoh. NH_3 erhält man eine krystallinische Verb., $C_{10}H_{18}NO_2$, welche bei 235° unter teilweiser Zers. schm. Durch warme alkoh. Kalilsg. wird die Verb. leicht zers. und giebt *α-ω-Diacetylpentan*, $COCH_3(CH_2)_5COCH_3$, neben kleineren Mengen von ω-Acetylcapronsäure und Essigsäure. Das α-ω-Diacetylpentan krystallisiert in wachsartigen Plättchen, die bei 48—49° schm. und ungefähr bei 213° (unter 300 mm Druck) sd.; es verbindet sich mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium zu einer wachsartigen, scheinbar amorphen Verb., welche durch W. zers. wird. Behandelt man das Diketon in der Kälte mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumcarbonat, so erhält man das Dihydroxim $CCH_3(NOH).(CH_2)_5.CCH_3.NOH$, welches als krystallinisches, bei 84—85° schm. Pulver erhalten werden kann. *ω-Acetylcapronsäure*, $COCH_3.(CH_2)_5.COOH$,

krystallisiert in farblosen, bei 29—30° schm. Plättchen, die sich im reinen Zustande unter vermindertem Drucke fast unzers. destillieren lassen. Das Silbersalz $C_8H_{13}O_3Ag$ krystallisiert aus sd. W. in farblosen Plättchen.

Beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von Acetobutylbromid mit Natriummethylacetessigsäureäthyläther wird Äthyl-α-Methyl-α-ω-Diacetylcapronsäureäther, $COCH_3.(CH_2)_4.CCH_3(COCH_3)COOC_2H_5$, erhalten, eine farblose, bei 255—260° (200 mm.) sd. Fl. Es giebt *α-Methyl-α-ω-Diacetylpentan*, $COCH_3.(CH_2)_4.CCH_3H.COCH_3$. Äthyl-α-ω-Dibenzoylcapronsäureäther, $COC_6H_5(CH_2)_4CH.(COC_6H_5).COOC_2H_5$, wird erhalten durch Behandlung von Benzoylbutylbromid mit Natriumbenzoylessigsäureäthyläther in alkoh. Lsg. Mit alkoh. Kali liefert die Verb. schnell α-ω-Dibenzoylpentan, ω-Benzoylcapronsäure und Benzoësäure. Das *α-ω-Dibenzoylpentan*, $COC_6H_5(CH_2)_5COC_6H_5$, krystallisiert in langen Nadeln, die bei 67—68° schm. Das Dihydroxim, $CC_6H_5(NOH)(CH_2)_5CC_6H_5(NOH)$, bildet kleine glänzende Nadeln und schm. bei 175—176°. *ω-Benzoylcapronsäure*, $COC_6H_5(CH_2)_5.COOH$, krystallisiert und schm. bei 81—82°. Das Silbersalz, $C_{12}H_{15}O_3Ag$, ist eine farblose, scheinbar amorphe Verb., die in W. beinahe unl. ist. (LChS. [2/5.*]. ChN. **59**. 237. 17/5.) SACHSSE.

D. Gernez, *Untersuchungen über die Anwendung der Messung des Drehungsvermögens auf die durch Einwirkung der neutralen Molybdate des Magnesiums und Lithiums auf Lösungen von Weinsäure gebildeten Verbindungen.* Vf. hat in früheren Abhandlungen die Vergrößerung des Drehungsvermögens, welches gewisse aktive Substanzen beim Zusatz optisch inaktiver erleiden, untersucht, so z. B. (**88**. 964) für Weinsäure und neutrale Wolframiate des Kalis und Natrons nachgewiesen, daſs man aus dem optischen Verhalten auf die Existenz der Verbb. $C_4H_6O_6 + 2Na_2WO_4$ und $C_4H_6O_6 + 2K_2WO_4$ schlieſsen könne. Bei der Unters. von mit $MgMoO_4$ oder Li_2MoO_4 versetzten Lsgg. von $C_4H_6O_6$ ergibt sich folgendes: Das Drehungsvermögen wächst gleichmäſsig für gleiche Teile hinzugesetzten $MgMoO_4$-salz, bis dessen Menge 1 Äq. beträgt. Es wächst um $^1/_4$ gröſsere Abschnitte, wenn die gleichen Mengen von 1—$1^1/_2$ Äq. hinzugesetzt werden, zwischen $1^1/_2$ u. 2 Äq. nimmt die Vergrößerung an sich ab, um mit 2 Äq. ihr Maximum zu erreichen, dann tritt bei weiterem Zusatz nur noch geringe Änderung des Drehungsvermögens ein. Hieraus schlieſst der Vf., daſs sich zuerst eine Verb. von 1 Mol. Säure und 1 Mol. Salz bildet, die dann in eine solche von 1 Mol. Säure und 2 Mol. Salz übergeht. Für das Lithiumsalz liegen die Verhältnisse analog so, daſs unter Bezugnahme auf die vorige Arbeit sich der Satz aufstellen läſst: „Die einfachsten Verbindungen, die in wässriger Lsg. aus Weinsäure und neutralen Wolframiaten und Molybdaten entstehen, welche einem Maximum des Drehungsvermögens entsprechen, gehen aus der Verb. von Säure und Salz in molekularem Verhältnisse hervor“. (Cr. **108**. [7/5.] 942—45.) FRIEDHEIM.

Sidney Skinner und **S. Ruhemann**, *Beiträge zur Kenntnis der Citronen- und Aconitsäure.* (JCh. **55**. 235—42. — C. **89**. I. 713.) ARENDT.

H. Malbot, *Darstellung von Amylchlorid.* Vf. erhitzte zunächst vollkommen mit HCl gesättigten Amylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 110—120°. Diese Menge HCl war indes zur vollständigen Ätherifikation nicht ausreichend, und es wurde daher das schon früher (**89**. I. 668) eingeschlagene Verfahren angewandt. Man setzt zu dem gesättigten A. noch sein halbes Volum sehr konz. wss. Salzsäure und erhitzt. Bei einer Operation, welche bei 120—130° ausgeführt wurde, erhielt Vf. ein Amylchlorid, welches vollständig bei 97—98° überging. Bei einer anderen Operation, bei welcher die Temperatur auf 150° gesteigert wurde, traten höher sd. Prodd. auf, doch ging auch hier die Hauptmasse zwischen 97—98° über. Es ist dies die Temperatur, bei welcher nach LE BEL das rechtsdrehende Chlorid des linksdrehenden Amylalkohols sd. Das D^0 dieses Chlorids ist nach LE BEL 0,886, was mit dem Befunde des Vf.'s für sein Präparat, D^{17} 0,88 nahe übereinstimmt. Indes war der vom

Vf. angewandte Amylalkohol rechtsdrehend und das erhaltene Chlorid inaktiv. Die höher sd. Prodd. waren dagegen schwach aktiv. (BPar. [3.] 1. 603—4. 7/6.) SACHSSE.

H. Malbot, *Über die Darstellung und Reinigung des Amyljodids.* Vf. stellte das Jodid dar, indem er auf 240 ccm Amylalkohol 20 g roten Phosphor und 200 g Jod einwirken ließs. Das Prod. enthielt merkliche Mengen Amylalkohol, die sich durch Destillation schwer trennen ließen. Vf. wandte daher zur Entfernung des Alkohols sehr konz. Salzsäure an. Bei Einw. gleicher Volume Säure und Äther geht der A. vollständig in die Säure über, und man hat in der einfachen Waschung mit Säure das Mittel, das Jodid von dem verunreinigenden Amylalkohol zu befreien. Andere Verunreinigungen bestehen aus Jodhydraten von Polyamylenen. Diese sind unbeständiger als das Jodid selbst, und ein Präparat, welches solche enthält, wird bald und selbst in der Dunkelheit rot. (BPar. [3.] 1. 604. 5/6.) SACHSSE.

E. Sokoloff, *Einwirkung von Methyljodid und Zink auf Äthylpropylketon.* (Jpr. **39**. 439—40. — C. **88**. 245.) ARENDT.

E. Sokoloff, *Einwirkung von Äthyljodid und Zink auf Äthylpropylketon.* (Jpr. **39**. 440—44. — C. **88**. 246.) ARENDT.

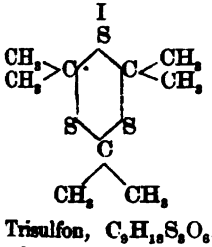
W. Matwejeff, *Einwirkung von Allyljodid und Zink auf Malonsäureäthyläther.* (Jpr. **39**. 451—55. — C. **88**. 574.) ARENDT.

St. Schukowsky, *Einwirkung von Äthyljodid und Zink auf Malonsäureäthyläther.* (Jpr. **39**. 446—51. — C. **88**. 244.) ARENDT.

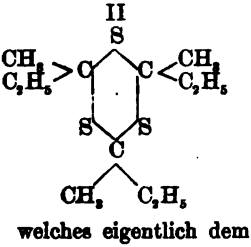
Albert Haller und **Alfred Held**, *Acetcyanessigsäuremethyl- und -äthylester.* (An. [6.] **17**. 203—27. — C. **87**. 982 u. **88**. 277.) ARENDT.

E. Fromm und **E. Baumann**, *Über Thioderivate der Ketone.* I. *Trithioaceton.* Während Thioderivate des Aldehydes sowohl als seiner Polymeren bekannt sind, ist nur ein geschwefeltes Aceton dargestellt, das Duplo- oder Dithioaceton von WISLICENUS, für welches AUTENRIETH (**87**. 458) die Formel $(CH_3)_2C<\begin{matrix}S\\S\end{matrix}>C.(CH_3)_2$, nachwies. Thioderivate anderer Ketone sind neuerdings aus $CSCl_2$ erhalten (BERGREEN **88**. 370; BAITHER **87**. 1036). Ketonderivate, welche den drei isomeren Trithioaldehyden (**84**. 626) entsprechen, sind nicht beschrieben. Die Verfasser erhielten Trithioaceton (I) durch Einleiten von H_2S in ein abgekühltes Gemisch von konz. HCl und Aceton, isomere wurden nicht beobachtet, treten vielleicht aber wieder auf im Trithiotrimethyläthylketon (II), da dort wie im Trithioaldehyd selbst, räumliche Isomerie möglich ist (u. zwar auf relativer Asymmetrie beruhende, BAEYER **88**. 713, Ref.). Daſs wirklich Trithioaceton vorlag, wurde durch Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT bewiesen. Durch Oxydation wird ein Sulfotrithioacetonpentoxyd, $C_9H_{18}S_3O_5$ (?) erhalten, das Trisulfon, $C_9H_{18}S_3O_6$, welches eigentlich dem Trithioaceton entspricht, konnte nicht erhalten werden. II. *Tetrathiopenton.* Dasselbe entsteht als Nebenprod. bei Darst. des Trithioaldehyds, hat die Formel $C_{15}H_{28}S_4$, entsteht vielleicht durch Kondensation aus 2 Mol. Trithioaceton und 1 Mol. Aceton und bleibt näher zu untersuchen.

I



II



Trithioaceton, $C_9H_{18}S_3$, Nadeln aus A., nl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., F. 24°, K_{18}. 130°, K. 225—231 unter Zers.; *Trithioacetonpentoxyd*, $C_9H_{18}S_3O_5$, Nadeln, sehr beständig, sublimierbar, sehr wl. in W., A., Ä., Eisessig; Tetrathiopenton, $C_{15}H_{28}S_4$, Nadeln aus h. A., F. 171°, nl. in W., zll. in A. und Ä. (B. **22**. 1035—45. 13/5. [13/4.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Claisen und **E. F. Ehrhardt**, *Über die Darstellung des Acetylacetons und seiner Homologen.* Es gelang den Vff., aus Aceton durch Einw. von Essigäther bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ nach $CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5OH$ das *Acetylaceton* in guter Ausbeute darzustellen, als sie in der Kälte arbeiteten und Essigäther als Verdünnungsmittel verwendeten. Analog geschah die Darst. der Homologen. Zur Abscheidung und Reinigung dienten die Kupfersalze. Daſs der Säurerest im Allgemeinen stets in die Methylgruppe tritt, wird durch die Identität des Prod. aus Essigäther und Methylpropylketon:

$$CH_3.CO|\overline{OC_2H_5,H}|H_2.C.CO.CH_2CH_2CH_3$$

mit dem aus Buttersäureäther und Aceton:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CO|\overline{OC_2H_5,H}|H_2COCH_3$$

erwiesen. Unter geeigneten Umständen kann allerdings der Säurerest in die Methylengruppe treten, so entsteht aus Essigester und Diäthylketon nach:

$$CH_3.CO|\overline{OC_2H_5,H}|HC<\begin{matrix}CH_3\\COC_2H_5\end{matrix}$$

das *as-Acetylpropionyläthan*. Bemerkenswert ist, daſs diese Verb. nicht mit Kupferacetat — wohl aber mit ammoniakalischer Kupferoxydlsg. — ein Kupfersalz liefert, insofern dadurch die den sauren Charakter der Methylgruppe abschwächende Wirkung der Alkylierung veranschaulicht wird, wie solche auch aus V. Meyer's Unterss. für die Gruppe $C_6H_5.CH_2.CN$ bekannt und von Claisen auch früher hervorgehoben ist.

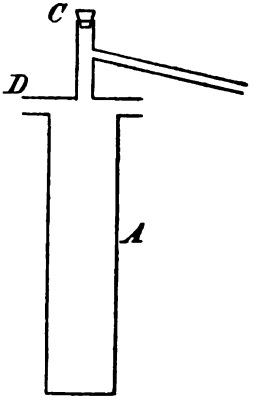


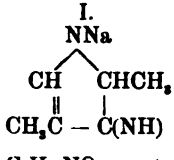
Fig. 9.

Für die Darst. des trockenen Natriumäthylates verwenden Vff. einen Apparat von beistehender Form aus Kupfer, der im Ölbade erhitzt wird. Der Deckel *D* ist mit Asbestdichtung aufgeschraubt, dann wird $NaOC_2H_5$-Lsg. bei *C* eingefüllt, abdestilliert u. unter Einleitung von Wasserstoff bei *C* bei 200° getrocknet.

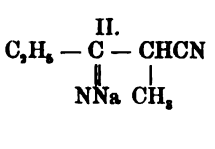
Acetylmesityloxyd, $C_9H_{12}O_2$, fl., K. 204—206°, entsteht neben Acetylaceton u. kann auch aus Mesityloxyd erhalten werden; *Acetylpropionylmethan*, $CH_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$, fl., K. 158°, D^{15}. 0,9538, $(C_6H_9O_2)_2Cu$, blaue Nadeln aus h. A., F. 179°; Acetylbutyrylmethan, fl., K. 174—175°, D^{15}. 0,9411, Cu-Salz, blaue Nadeln, F. 160—161°, Benzolazoverb., $C_6H_5.N_2.CH<\begin{matrix}CO.C_2H_7\\CO.CH_3\end{matrix}$, gelbe Prismen, F. 55°; Acetylheptoylmethan, $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_{13}$, fl., K. 228—29°, $(C_{10}H_{17}O_2)_2$ Cu, F. 122°. (B. **22**. 1009—19. 13/5. [10/4.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wagner.

M. Hanriot und **L. Bouveault**, *Einwirkung von Natrium auf Äthylcyanid.* In ihren früheren Mitteilungen (**89**. I. 287 und 343) hatten die Vff. dem Natriumderivat, welches bei Einwirkung von Na auf Cyanäthyl entsteht, die Formel I gegeben, während E. v. Meyer (**88**. 1379 u. **89**. I. 471) ihm die Formel II zuschrieb. Wird das Natriumderivat mit Jodmethyl oder Jodäthyl behandelt, so entstehen die Verbb. $C_6H_9RN_2$, die sich mit HCl und W. unter Austausch einer Imidogruppe gegen O in die Verbb. $C_7H_{11}NO$ und $C_8H_{13}NO$ umsetzen. v. Meyer hatte das Natriumderivat direkt mit W. behandelt und die niedere Homologe jener Verbb., C_6H_9NO, erhalten. Diese hatte sich, mit konz. HCl bei 140—150° behandelt, in Chlorammonium und Diäthylcarbonyl zers. Vff. glaubten, daſs ihre methyl-, bezw. äthylsubstituierten Homologen in analoger Weise sich unter Bildung von Monoalkylammoniumchlorid und Diäthylcarbonyl um-

I.



II.



setzen würden. Es entstand aber unerwarteter Weise Äthylisopropylcarbonyl, bezw. Äthyl-α-butylcarbonyl; das erstere hat K. 113,5—114° und DD. 98,4—102,7, das letztere K. 134—135°. Es fand starke Entwickelung von CO_2 statt, und der Prozeſs verlief nach der Gleichung:

$$C_6H_8RNO + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + CO_2 + C_5H_9RO.$$

Dieses Verhalten führt die Vff. dazu, ihre ursprüngliche Formel und jede andere, in der im Natriumderivat das Natrium an N gebunden ist, zu verwerfen, da, wenn diese Annahme richtig wäre, das das Na substituierende Alkyl mit dem N als Monoalkylammoniumchlorid hätte abgespalten werden müssen. Man muſs annehmen, daſs das polymerisierte Natriumderivat nach der Gleichung entsteht:

$$C_2H_5CN + CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CN = C_2H_5 - C(NH) - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}Na - CN.$$

Durch Jodmethyl entsteht der Körper $C_2H_5C(NH) - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(CH_3) - CN$, der durch HCl und W. in die Verb. übergeht $C_2H_5 - CO - C(CH_3)_2CN$. Bei Behandlung mit HCl bei 140—150° findet Hydratation statt nach dem Schema:

$$C_2H_5COC(CH_3)_2CN + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + C_2H_5COC(CH_3)_2CO_2H;$$

da die α-Acetonsäure unbeständig ist, spaltet die so erhaltene Verb. leicht CO_2 unter Bildung von Äthylisopropylcarbonyl ab.

Die Verb. $C_2H_5COCH(CH_3)CN$ ist nach dieser Auffassung das Nitril einer Säure, die der Acetessigsäure homolog ist. Vff. prüften, ob es sich ebenso wie der Acetessigester mit aromatischen Aminen unter Bildung geschlossener Ketten vereinigen würde.

Bei Behandlung des Nitrils am Rückfluſskühler und darauf folgende Destillation geht ein bei 316° sdd. und bei 53° schm. Körper der Zus. $C_{12}H_{14}N_{21}$, ein Amidomethyläthylchinoleïn über.

Bei Behandlung mit α-Naphtylamin entsteht ein bei 425—430° sdd., bei 70° schm. Körper der Zus. $C_{16}H_{16}N_2$, das Amidomethytäthyl-α-naphtochinoleïn.

Der Körper $C_2H_5COC(CH_3)_2CN$, welcher durch Behandlung des Natriumderivates des α-Propionylpropionitrils mit Jodmethyl erhalten worden war, gab weder mit Anilin, noch mit α-Naphtylamin eine Rk.; es ist dies natürlich, da die geschlossene Kette auf Kosten des Wasserstoffatomes sich bildet, welches in den höheren Homologen durch Alkyle ersetzt ist; daſs die Rk. nicht eintritt, ist also ein erneuter Beweis dafür, daſs die nunmehr vorgeschlagenen Formeln zutreffen. Die Kondensation der aromatischen Amine mit dem Propionylpropionitril erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema:

$$CH_3CH_2COCH\left\langle\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right. + C_6H_5NH_2 = H_2O + CH_3CH_2 - \underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C} - CH\left\langle\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right..$$

Ob das so entstandene Anilid in allen Fällen in das isomere Chinolin durch ringförmigen Zusammenschluſs übergeht ist nicht sicher. Wenigstens spaltet das Kondensationsprod. mit Anilin bei Behandlung mit HCl bei 150° chlorwasserstoffsaures Anilin ab, verhält sich also wie ein Anilid; das Kondensationsprod. mit Naphtylamin bleibt unverändert und muſs also als echtes Chinolin betrachtet werden. (BPar. [3.] **1.** 548—53. Mai. [12/4.*]) BODLÄNDER.

V. Griesmayer, *Über einen reduzierenden Bestandteil der Hefe.* Von REY-PEILHADE ist seinerzeit (**88.** 1085) ein Stoff beschrieben worden, den derselbe in Hefe und in gewissen Tier- und Pflanzenteilen gefunden haben will, und den er als *Philothion* bezeichnet hat, weil er im Stande ist, Schwefel in Schwefelwasserstoff umzuwandeln. Vf. spricht die Meinung aus, daſs dieser Stoff das Hydrazin von Curtius sein könne, welches das stärkste Reduktionsmittel ist, das wir kennen, und beim Erhitzen seines Sulfats zum Schmelzen die Schwefelsäure nicht nur zu Schwefel, sondern sogar zu Schwefelwasserstoff reduziert. (Bied. **18.** 356. 24/5.) SACHSSE.

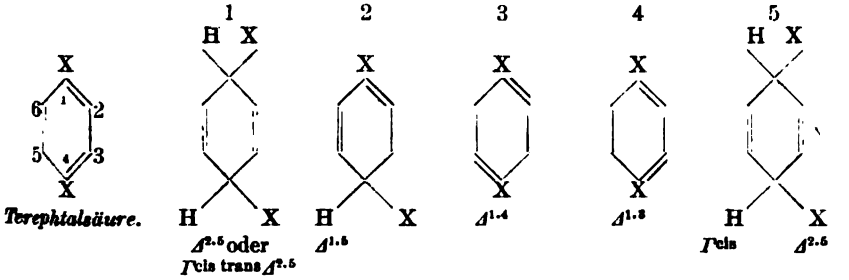
Joh. Bock, *Über eine Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker (Dextrose).* Zum Konservieren von Obst wird gewöhnlich eine h. konz. Zuckerlsg. auf die rohen Früchte gegossen und dann Obst und Zuckerlsg. zusammen nochmals in kochendes W. gestellt. Auf diese Weise waren auch im vergangenen Jahre Glas- oder Weichselkirschen behandelt worden und hatten sich während des Winters vorzüglich gehalten. Zum Konsum bestimmt wurde ein Teil derselben auf eine Porzellanschüssel gegeben und blieb darauf 4—5 Tage bei Zimmertemperatur nur lose bedeckt stehen. Während dieser Zeit ging eine eigentümliche Veränderung vor. Der Saft der Kirschen verschwand, und statt dessen wurde jede einzelne Kirsche von einem weifsen, ziemlich trocknen Pulver umgeben. Nachdem diese mehlähnliche Substanz von den Kirschen entfernt war, wurde sie aus W. umkrystallisiert, und nun wurden die charakteristischen Formen des Traubenzuckers mit allen dessen sonstigen Eigenschaften erhalten. Lävulose konnte nicht beobachtet werden. Es mufs also in dem vorliegenden Falle aus Rohrzucker durch besondere Umstände, welche die Bildung von Lävulose verhinderten, nur Dextrose entstanden sein. Die näheren Bedingungen, unter welchen diese höchst eigentümliche Umsetzung sich vollzogen hat, konnten nicht ermittelt werden. (ÖU. **18**. 194. 17/5.) SACHSSE.

E. W. T. Jones, *Bemerkungen über Lactose.* Um für die Analyse von kondensierter Milch und ähnlicher Präparate Daten zur Bestimmung des Milchzuckers an die Hand zu geben, teilt Vf. die Resultate einer Untersuchung von reinem Milchzucker mit. α_D ist bezogen auf das wasserfreie Präparat 54,6 auf das mit 1 Krystallw. 51,9; bei der Reduktion durch Fehling'sche Lsg. und Wägung des reduzierten Kupferoxyduls nach Oxydation zu Kupferoxyd ist der Faktor, mit dem die Menge des CuO zu multiplizieren ist, um die Menge des wasserfreien Milchzuckers zu erhalten, 0,5723, für den mit 1 Krystallw. 0,6024. Fügt man zu 100 ccm einer Lsg. von Milchzucker, 1,6 g krystallisierte Citronensäure, erhitzt 30 Minuten in einem Bade sdd. W. und füllt zum alten Volum auf, so ist die Lsg. von reinem Milchzucker weder optisch, noch in ihrem Reduktionsvermögen gegen Kupferlsg. verändert. Rohrzucker wird unter gleichen Umständen vollständig invertiert. Krystalle von Milchzucker verlieren im Dampfbade ihr Krystallw. nicht. Man erhält aber wasserfreien Milchzucker, wenn man die Krystalle in wenig W. l., die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft und den Rückstand im Dampfbade völlig trocknet. (Anl. **14**. 81—83.) BODL.

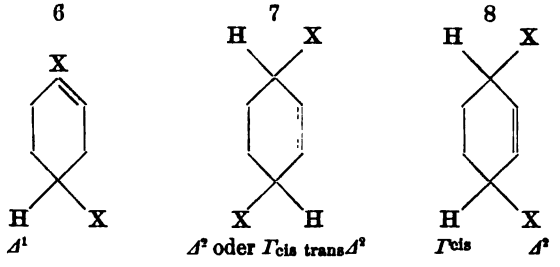
Th. Pfeiffer, *Die Rohfaser und einige Formen der Cellulose.* In seinem gleichnamigen Aufsatze hat HOFFMEISTER (**88**. 1211) auch die Weender-Methode der Cellulosebestimmung einer Kritik unterworfen. Es ist nach dem Vf. zuzugeben, dafs bei derselben ein Teil der zarteren Celluloseteilchen zerstört wird, mindestens ebenso wahrscheinlich ist es aber demselben, dafs nach dem von HOFFMEISTER in Vorschlag gebrachten Verfahren Stoffe als Cellulose angesprochen werden, welche nicht dazu zu zählen sind. Vf. hat einige Versuche gemacht, um zu erfahren, welchen Einfluſs das HOFFMEISTER'sche Chlorgemisch auf Stärke hat, wobei er es recht unangenehm empfand, dafs H. die Menge des Zusatzes von chlorsaurem Kali unbestimmt gelassen hat. Die Stärke erwies sich hierbei dem HOFFMEISTER'schen Chlorgemisch gegenüber als sehr widerstandsfähig und ging nach und nach, wie es schien, in Amylodextrin über. Eine vollständige Lösung der Stärke trat auch nach Verlauf von 9 Tagen nicht ein, und die Möglichkeit, dafs aufser der Cellulose auch noch andere N-freie Körper nicht in Lsg. gebracht werden, hält Vf. hiernach für unanfechtbar. Die weitere Thatsache, dafs die HOFFMEISTER'sche Cellulose beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, mit W. unter gewöhnlichem Druck oder im Dampftopfe an Gewicht verliert und hierbei einen gärungsfähigen Zucker liefert, läfst sich nach der Ansicht des Vf.'s auch in zwangsloserer Weise so deuten, dafs die Cellulose mit Körpern verunreinigt war, welche sich leicht in Zuckerarten überführen lassen, wozu nach unseren bisherigen Kenntnissen die Cellulose nicht gehört. Ferner legt HOFFMEISTER einen grofsen

Wert auf den Umstand, daſs ein Teil seiner Cellulose sich bereits in ganz verd. Lauge löst und mit Säuren und A. wieder ausgefällt werden kann. Auch hier erinnert Vf. daran, daſs ein derartiges Verhalten der Cellulose bisher unbekannt war, daſs jedoch Stärke, Amylodextrin u. s. w. diese Eigenschaft in schönster Weise erkennen lassen. Es scheint in keiner Weise ein zwingender Grund vorzuliegen, die HOFFMEISTER'schen Cellulosepräparate für völlig rein anzusehen. Im Gegenteil ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daſs bei dem von dem genannten Forscher in Vorschlag gebrachten Verfahren auch noch andere N-freie Körper der Cellulose zugerechnet werden. Es dürfte somit vorläufig kein Grund vorhanden sein, die so vielfach erprobte Weender-Methode der Rohfaserbestimmung zu verwerfen. (Bied. **18**. 328—30. 24/3.) SACHSSE.

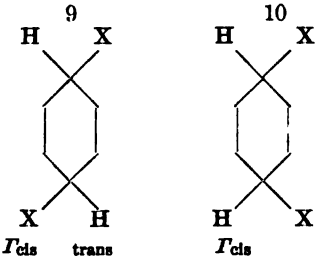
Adolf Baeyer, *Über die Konstitution des Benzols.* 2. Abhandlung: *Über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure* (Forts. von **88**. 713, 740, 831). Den früher beschriebenen vier Gliedern sind in voliegender Abhandlung weitere sechs hinzugefügt, so daſs die Gesamtzahl der Reduktionsprodd. der Terephtalsäure sich auf zehn beläuft. Diese zeigen genau das Verhalten der gesättigten und ungesättigten Säuren der Fettreihe. Die ungesättigten Hydroterephtalsäuren enthalten aufser den einfachen nur doppelte Bindungen, sie gehören zu den Fettkörpern, ihre Isomerien sind teils durch die Stellung der doppelten Bindungen, teils durch relative geometrische Isomerie bedingt, und alle theoretisch möglichen (10) sind dargestellt. Hinsichtlich der Konstitution des Benzols ist die Frage noch nicht definitiv gelöst, und fällt nach einer vom Vf. am Phenanthren gemachten Beobachtung die früher hinsichtlich der KEKULÉ'schen Formel ausgesprochene Unwahrscheinlichkeit weg, so daſs Vf. in der von ihm vorgeschlagenen zentrischen Formel keinen besseren Ausdruck für die bei der Reduktion der Terephtalsäure beobachteten Thatsachen erblickt. In der theoretischen Besprechung der Reduktionsprodd. wird zunächst durch genaue Betrachtung der Additionsprodd. von Bromwasserstoff und Brom zu den Tetra- oder Dihydroterephtalsäuren bewiesen, daſs keine p-Bindung vorhanden ist, und ist die Bindung durch ihre geringe Festigkeit der doppelten ähnlich. Hierzu kommt eine vollkommene Übereinstimmung im Verhalten der Dihydroterephtalsäuren und der Muconsäurederivate, was nur bei analog zusammengesetzten Körpern möglich ist, so daſs also das Vorhandensein nur doppelter Bindungen wohl bewiesen ist. Die zehn Hydroterephtalsäuren sind so bezeichnet, daſs die Kohlenstoffatome des Benzols die Zahlen 1—6 haben, und werden die doppelten Bindungen einfach so ausgedrückt, daſs diejenige Zahl als Index genommen wird, welche dem ersten Kohlenstoffatom der doppelten Bindung im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers zukommt. Δ^1 bedeutet daher eine doppelte Bindung zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom u. s. w. Die auftretende geometrische Isomerie erklärt sich dadurch, daſs die beiden Carboxyle einmal auf der einen Seite der Ringebene, ein andermal diesseits oder jenseits derselben sich befinden, wofür die Ausdrücke Γ^{cis} und $\Gamma^{cistrans}$ gewählt sind. *Isomere Dihydrosäuren* 1—5:



Isomere Tetrahydrosäuren 6—8.



Geometrisch isomere Hexahydrosäuren 9—10.



Vf. bespricht eingehend die Darstellungsweise, Bildung, das Verhalten, die Konstitutionsformel dieser Säuren, welche schon früher zum Teil beschrieben worden waren, und von denen die damals mit $\Delta^{1,5}$ bezeichnete Säure jetzt die Säure $\Delta^{1,4}$ ist. Schliefslich wird der Zusammenhang der Hydroterephtalsäuren in folgender tabellarischen Übersicht gegeben:

$\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure entsteht durch direkte Reduktion der Terephtalsäure.

|

$\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure, durch Kochen der $\Delta^{2,5}$ mit W.

|

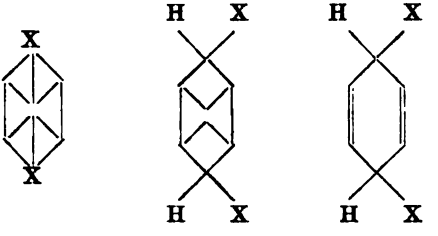
$\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure, durch Kochen der $\Delta^{1,5}$ mit Natronlauge.	Δ^2 Tetrahydrosäure, durch Reduktion der $\Delta^{1,5}$ Säure.
$\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure, durch Behandlung des Dibromides der Δ^2-Säure mit alkoh. Kali. Entsteht auch ebenso aus dem Dibromsubstitutionsprod. der Hexahydrosäure	Δ^1 Tetrahydrosäure durch Kochen von Δ^2 mit Natronlauge

Hexahydrosäure: durch Reduktion des Hydrobromides der Δ^1 Tetrahydrosäure mit Eisessig und Zinkstaub.

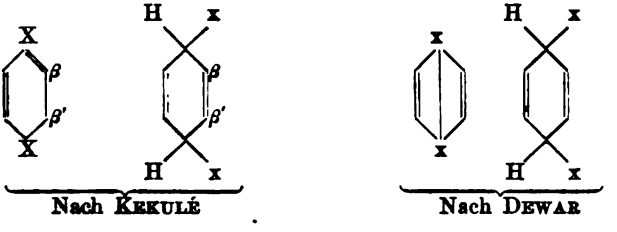
Auch die physikalischen Eigenschaften bestätigen die chemischen Theorien. So ergiebt sich hinsichtlich der Löslichkeit, dafs die doppelte Bindung in der β-Stellung die Löslichkeit in W. vergröfsert und diejenige in der α-Stellung die Löslichkeit verringert. Auch stehen die F. der Methyläther in ähnlicher Beziehung zu einander. Die Äther der maleïnoiden Säuren sind flüssig, die der fumaroiden und der Säuren ohne geometrische Isomerie fest. Die doppelte Bindung wirkt in der α-Stellung erhöhend, in der β-Stellung erniedrigend auf den F., und haben hierbei die symmetrischen Formen den höheren F., so dafs z. B. die symmetrische Verb. mit zwei doppelten Bindungen in der β-Stellung höher schmilzt, als die unsymmetrische mit einer doppelten Bindung, d. h. $\Delta^{2,5}$ (F + 77°), schm. höher als $\Delta^{1,5}$ (F. 40°). Hinsicht-

lich des Zusammenhangs der Krystallform mit der Konstitution wird MUTHMANN berichten.

Nach den Ergebnissen dieser Unterss. ist die CLAUS'sche Benzolformel mit drei Parabindungen unmöglich, da auch bei der vorsichtigsten Reduktion die $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure entsteht, welche zwei doppelte Bindungen enthält. Aufser der zentrischen Formel bleiben deshalb nur die von DEWAR u. KEKULÉ übrig. Die zentrische Formel, bei welcher die Sättigung der sechs Kohlenstoffvalenzen ohne dreifache Verkettung der Kohlenstoffatome bewirkt wird, erklärt ohne weiteres den Vorgang bei der Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure aus der Terephtalsäure:



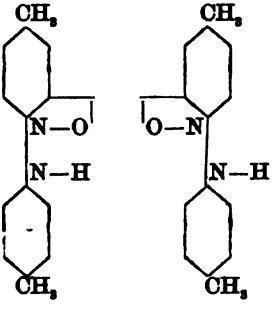
Nach der KEKULÉ'schen Formel, deren doppelte Bindungen infolge der Beobachtung, dafs Stilben von Permanganat in der Kälte momentan, Phenanthren dagegen nicht oxydiert wird, gestattet erscheinen, läfst sich die Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure aus der Terephtalsäure ebenfalls leicht erklären, indem die letztere die Gruppe CO_2H—C=CH—CH=C—CO_2H, wie die Muconsäure enthält und daher auch entsprechende Reduktionsprodd. mit doppelten Bindungen zwischen den $\beta\beta'$ Kohlenstoffatomen geben wird:



Schliefslich erklärt sich unter der Annahme der Paraverb. zwischen den zwei mit Carboxyl behafteten Kohlenstoffatomen nach der DEWAR'schen Formel das Verh. der Terephtalsäure gegenüber Natriumamalgam ebenfalls ganz ungezwungen. Infolge des Verhaltens der Isophtalsäure, in schwach alkalischer Lsg. mit Natriumamalgam sehr viel Wasserstoff zu entwickeln, ohne erheblich reduziert zu werden, während Terephtalsäure unter denselben Bedingungen nur äufserst geringe Mengen Wasserstoff erzeugt, dehnte Vf. zur Aufklärung dieser Verhältnisse diese Reaktion auf andere Säuren aus, bei welchen am auffälligsten der Gegensatz zwischen Äpfel-, Wein- und Zitronensäure einerseits und der Bernsteinsäure andererseits sich zeigt, welche letztere zehnmal mehr Gas entwickelt als erstere, woraus sich ergiebt, dafs die Säuren mit alkoh. Hydroxyl sich wahrscheinlich bei dieser Reaktion als basische Salze in Lsg. befinden, und daher Natrium schwer aufzulösen im stande sind. Vf. giebt schliefslich die genaue Beschreibung der Eigenschaften, Darstellungsweise und das Verhalten der Reduktionsprodd. der Terephtalsäure: 1. $\Delta^{2,5}$ *Dihydroterephtalsäure* in zwei geometrisch isomeren Formen. a. $I^{cis\,trans}$ $\Delta^{2,5}$ Verb., F. über 270°, beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr flüssig unter teilweiser Zers. in Terephtalsäure, monosymm. Nadeln oder Prismen, wl. in kaltem W., geht beim Kochen mit Natronlauge in unl. $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure über. Der *Methyläther* (F. 77°) krystallisiert in Prismen.

b. I^{cis} $\Delta^{2,5}$, maleïnoide Form, Tafeln, ll. in W., chemisches Verhalten wie das der fumaroiden Form. Beide Säuren sind die einzigen Reduktionsprodukte der Terephtalsäure mittels Natriumamalgam bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst kurzer Dauer. 2. $\Delta^{1,5}$ *Dihydroterephtalsäure*, wird durch Natriumamalgam zu den 2 geometr. Formen der Δ^2 Tetrahydrosäure reduz. Ihr *Methyläther* schm. bei ca 40°. 3. $\Delta^{1,3}$ *Dihydroterephtalsäure*, kryst. aus h. W. beim Erkalten in Oktaëdern, bezw. Prismen, charak. Bariumsalz, geht durch Red. in die Δ^2 Tetrahydrosäure und beim Kochen mit Natronlauge in die $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure über. *Methyläther* (F. 85° monosymmetrische Tafeln). 4. Δ^2 *Tetrahydroterephtalsäure* in zwei geometrischen Formen aus den Körpern $\Delta^{1,3}$, $\Delta^{1,5}$ (s. o.) und aus 2-3-Dibromhexahydrosäure (Bromwasserstoffadditionsprod. der $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure) mittels Zinkstaub und Eisessig erhalten. α. $I^{cis\,trans}$ Δ^2 Verb. (F. etwa 220°, rhomboëdrisch, ll. in h. W.); das *Amid* (tetragonale Nädelchen) dient zur Unterscheidung der beiden Isomeren; *Methyläther* (F. einige Grade über 0, Tafeln oder Prismen. β. I^{cis} Δ^2, maleïnoide Form (F. 150—155°, bergkrystallähnlich, in h. W. in jedem Verhältnis l., gleiches chemisches Verhalten wie die isomere Verb. Hinsichtlich des Verhaltens der $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure gegen Natriumamalgam in der Kälte ist noch zu bemerken, daſs sie hierbei äuſserst schwer angegriffen wird, während sie in der Wärme leicht Δ^1 Tetrahydrosäure liefert. Mehrere Tage währende Reduktion lieferte beide geometrischen Formen der Δ^2 Tetrahydrosäure. (A. **251**. 257—311. 17/4. München. Chem. Lab. der Akademie der Wissensch.) WACHTER.

J. V. Janowsky, *Über Azoxytoluole.* Die durch Reduktion des p-Nitrotoluols mit Zn-Staub und wssr. NaOH-Lsg. gebildeten isomeren Azoxytoluole liefern mit Sn und HCl ausschlieſslich p-Toluidin, beide müssen demnach symmetrische Struktur besitzen. Die Isomerie könnte durch folgende geometrisch gedachte Formeln erläutert werden. Jedenfalls haben sie andere Konstitution, als das Azoxybenzol, weil alkohol. $SnCl_2$ letzteres in der Wärme in Anilin überführt, während erstere aber in eigentümliche und demnächst zu beschreibende Reduktionsprodd. übergehen.



m-Brom-α-p-azoxytoluol, $C_{14}H_{13}BrN_2O$, aus α-p-Azoxytoluol u. Eisessig mit Br, gelb, tafelförmig, monosymmetrisch, ll. in h. A. und PAe., k. Aceton und Ä., F. 93° aus Eisessig, liefert reduzierendes m-Brom-p-toluidin, aus den Mutterlaugen des vorigen krystallisiert das Bromid, $C_{28}H_{27}BrN_4O_2$, orangerote, monosymmetrische Krystalle, F. 63°. Aus *β-p-Azoxytoluol* entsteht neben dem Körper, F. 63°, das *Brom-β-p-Azoxytoluol*, gelbe, monosymmetrische Prismen, F. 88°, ll. in PAe., Ä., Aceton, wl. in A., welches bei langem Kochen der Eisessiglsg. in Azotoluolbromid übergeht. HNO_3 (D. 1,4) erzeugt *Nitro-α-p-azoxytoluol*, goldgelbe, asymmetrische Prismen, F. 51°, bez. *Nitro-β-p-azoxytoluol*, rote Nadeln, F. 82°; rauchende HNO_3 liefert mit beiden Azoxytoluolen dasselbe Nitroprod., gelbe, asymmetrische Krystalle, F. 195—196°. (B. **22**. 1172—76. 7/5. [4/5.] Reichenberg, anal. Lab. d. Staatsgewerbesch.) WAGNER.

C. Willgerodt und **R. Wolfien**, *Über Chlorbrom-p-xylole und einige Derivate derselben.* Vff. empfehlen bei der Halogenierung aromatischer Kohlenwasserstoffe Eisen als Halogenüberträger, indem die Halogenverbb. des Eisens leicht von den Halogenierungsprodd. getrennt werden können. Zur Darst. der Chlorbrom-p-xylole verwendeten Vff. das Monochlor-p-xylol (K. 183—184°, aus p-Xylol durch Einleiten von Chlorgas bei Ggw. von Eisenfeile), welches beim langsamen Eintragen von Brom (10 : 11,5 g Br) unter Kühlung zunächst das Monochlormonobrom-p-xylol, C_8H_8ClBr, (F. 66°, perlmutterglänzende Blättchen) liefert. Nimmt man das Verhältnis von

von Chlorbrom-p-xylol : Brom = 5 : 3,8, so entsteht das Monochlordibrom-p-xylol, $C_8H_7ClBr_2$ (F. 93°, weiße Nadeln), neben Monochlortribrom-p-xylol $C_6(CH_3)^1(CH_3)^4Cl^2Br^3Br^5Br^6$ (F. 234°, weiße Nadeln), welch letzteres am besten bei Anwendung des Verhältnisses Chlor-p-xylol : Br = 10 : 34,2 g gewonnen wird.

Ferner beschreiben Vff. noch: Dichlormonobrom-p-xylol, $C_6H(CH_3)_2Cl_2Br$ (F. 96°, weiße Nadeln), Trichlormonobrom-p-xylol (F. 219°), wobei zu merken ist, daß sich bei der Chlorierung und Bromierung des Benzols die Verbb. mit gerader Anzahl von Halogenatomen leichter bilden, als die mit ungerader, daß alle die gemischten Halogen-p-xylole mit Wasserdämpfen destillierbar sind, daß sie sublimierbar, l. in A. und aus dieser Lsg. durch W. wieder fällbar, und daß sie alle, mit Ausnahme des Monobrommonochlor-p-xylols (Blättchen), in Nadeln krystallisieren.

Von Derivaten des Bromchlor-p-xylols stellten Vff. folgende dar: 1. Mononitribromchlor-p-xylol (F. 99,5°, gelbliche Nadeln) mittels rauchender Salpetersäure. Der Körper wird beim Erhitzen mit Anilin auf 300° nicht verändert — ein Zeichen des geringen Einflusses der Nitrogruppe auf die Beweglichkeit der Halogenatome. — 2. Dinitrochlorbrom-p-xylol, wahrscheinlich $C_6(CH_3)^1Cl^2(NO_2)^3(CH_3)^4Br^5(NO_2)^6$ (F. 245°, meßbare Krystalle), durch Erhitzen der Mononitroverb. mit der 5—6fachen Menge rauchender Salpetersäure. 3. Chlorbromtoluylsäure, $C_6H_2ClBr(CH_3).(CO_2H)$ (F. 185°, Blättchen), durch Oxydation des Chlorbrom-p-xylols (5 g) mit Chromsäure (11,4 g). 4. Chlorbromterephtalsäure, $C_6H_2ClBr(CO_2H)_2$ (sublimiert bei 200—300°, weißer, krystallinischer Körper) durch Erhitzen des Chlorbrom-p-xylols (1 g) mit Salpetersäure (D. 1,1) auf 200° (4 Stdn.). 5. Chlorbrommononitrotoluylsäure (F. 220°, sublimiert bei 200°, Nadeln), gewonnen durch Nitrierung der halogenierten Säure. 6. Mononitrochlorbromterephtalsäure (F. etwa 300°, sublimiert über 200°). (Jpr. **39**. 402—10. 18/5. [April]. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Carrara, *Über die Sulfoderivate des p-Propyl-m-chlortoluols.* Es wurde Chlorcymol durch Einwirkung von PCl_5 auf Thymol dargestellt (vergl. FILETI und CROSA Gz. **16**. 287). Durch Eintröpfeln von Chlorsulfosäure (48,5 g) in Chlorcymol (70 g) unter Abkühlung, schließliches Erwärmen, Zusatz von W., Waschen des Ungelösten mit W. u. A. resultierte das *Chlorcymolsulfosäurechlorid*, $C_{10}H_{12}ClSO_2Cl$, als weiße, krystall., in W. und 20% Kalilauge unl., in verd. A. swl., in starkem A. und Ä. zl. M., welche aus Ä. in Prismen vom F. 64° und K. 197° (teilweise Zers.) krystallisiert.

Der wss. Auszug des obigen Rohprodd. wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert und das Filtrat der frakt. Krystallisation unterworfen, wobei nur rhomboïdale Täfelchen und schiefe Prismen sich ergaben, die sich durch Umkrystallisieren wechselweise in einander überführen ließen und die Zus. $(C_{10}H_{12}ClSO_3)_2Ba.3H_2O$ des Bariumsalzes der *Chlorcymolsulfosäure* zeigten. Das Pb-Salz, $(C_{10}H_{12}ClSO_3)_2Pb.3H_2O$, dieser Säure bildet perlmutterglänzende Blättchen, das Ag-Salz, $C_{10}H_{12}ClSO_3Ag.^1/_2H_2O$, weiße, asbestähnliche Prismen. Die aus dem Pb-Salze durch H_2S abgeschiedene *Chlorcymolsulfosäure*, $C_{10}H_{13}ClSO_3H$, wurde durch Ä. ausgezogen und aus W. krystall., wobei sie in farblosen Prismen mit 3 Mol. W. krystallisierte. Sie ist all. in W., A., Ä. und Bzl., ll. in h. CS_2. Ihr F. ist 24°, wenn die Säure wasserhaltig ist, und 79°, wenn sie wasserfrei ist. Durch Nitrieren der Sulfosäure mit h. HNO_3 vom D. 1,38°, Zusatz von W., Verjagen der HNO_3 durch Eindampfen mit W., L. in W., Neutralisieren mit Ag_2CO_3 und Krystallisieren resultierte das in W. l. Silbersalz $C_{10}H_{11}(NO_2)SO_3Ag.H_2O$ einer *Nitrochlorcymolsulfosäure*, $C_{10}H_{11}(NO_2)(Cl)(SO_3H)$. Außer diesem Nitroderivate waren auch Oxydationsprodd. entstanden. (Gz. **19**. 169—75. 12/5.) BORNTR.

Hanriot und O. Saint-Pierre, *Über die Einwirkung des Kaliums auf Triphenylmethan.* Man weiß, daß die Ggw. gewisser elektronegativer Gruppen in einem Molekül die benachbarten H-Atome direkt durch Metalle ersetzbar machen können.

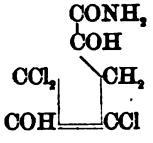
Vff. haben untersucht, ob die Phenylgruppe, deren Ggw. die basischen Eigenschaften in den Phenylaminen rasch vermindert, nicht imstande ist, dem benachbarten H-Atom saure Eigenschaften zu verleihen. Zur Unters. wurde das Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ gewählt. Na greift dasselbe auch in der Siedehitze nicht an, erhitzt man dasselbe aber mit K auf 200° in einer indifferenten Atmosphäre, so verschwindet das Metall, es entwickelt sich H, u. es bildet sich eine rote Substanz, die sich indes wegen ihrer grofsen Veränderlichkeit nicht isolieren läfst. Operiert man bei 250°, so ist die Einw. noch kräftiger, die M. bräunt sich stark, und es bildet sich eine K-Verb. eines Kohlenwasserstoffs, die nach Behandlung mit HCl und Destillation einen bei 148,5° schm. KW-stoff $C_{19}H_{14}$ giebt. Einen KW-stoff gleicher Zus., der bei 145,5° schm., hat HEMILIAN bereits auf anderem Wege erhalten. Durch Oxydation entstand daraus o-Benzoylbenzoësäure, was HEMILIAN veranlafste, dem KW-stoff die Formel $C_6H_5—CH(C_6H_4)_2$ zu geben. Bei der Wiederholung dieses Oxydationsverss. fanden indes Vff., dafs die o-Benzoylbenzoësäure nur aus Verunreinigungen des angewandten käuflichen Triphenylmethans abstammt. Das wahre Oxydationsprod. ist Benzophenon. Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen schlagen die Vff. daher die Formel $C_6H_4{=}C(C_6H_5)_2$ vor.

Je nach Umständen kann man aus dem KW-stoff $C_{19}H_{14}$ ein bei 187° schm. Bromprod. $C_{19}H_{14}Br_2$ oder eine bei 110° schm. Monobromverb. $C_{19}H_{13}Br$ erhalten. Ein Nitroprod., welches dargestellt wurde, hatte die Formel $C_{19}H_{12}(NO_2)_2$.

Bei der Einwirkung von CO_2 auf das Kaliumderivat des Triphenylmethans entsteht Triphenylessigsäure, welche sich durch Salzsäure in Triphenylmethan u. CO_2 zersetzt. Läfst man auf das K-Derivat Benzylchlorid einwirken, so entsteht der bei 140° schm. KW-stoff $C_{26}H_{22}$, welcher das bei 177° schm. Br-Prod. $C_{26}H_{21}Br$ liefert. Bei Einw. von Benzoylchlorid auf das K-Derivat entsteht die Verb. $C_{26}H_{18}O$, welche nicht dem Triphenylmethan, sondern dem KW-stoff $C_{19}H_{14}$ entspricht. Mit alkoh. Kali spaltet sie sich in diesen und in Benzoësäure. Es ist also *Benzoylphenylendiphenylmethan*. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduzieren sie und geben das entsprechende Benzylderivat $C_{26}H_{20}$, welches bei 234° schm. (Cr. **108**. 1119—21. [27/5.*].)

SACHSSE.

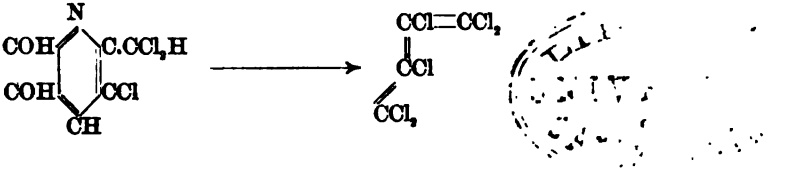
C. Hoffmann, *Zur Kenntnis der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure*. Für diese Säure, das erste Spaltungsprod. des Phenols in alk. Lösung, giebt Vf. eine ca. 50% Ausbeute liefernde Darstellungsmethode, beweist durch die sehr leichte Verseifbarkeit der Ester, das solche einer Carbonsäure nicht aber Phenolester vorliegen, und schildert deren Verhalten gegen Ammon. Hierbei wird intermediär das Amid gebildet, während weiterhin durch Spaltung des Pentamethylenringes und anderweite Ringschliefsung Trichlordioxy-α-pikolin gebildet wird.

1. 

2. $NH_2—CO—CO—CH_2—CCl{=}COH.CHCl_2$

3. $\underline{NH—CO—CO—CH_2—CCl{=}C}—CHCl_2$.

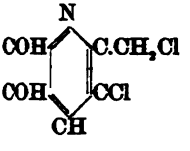
Diese Verb. kann zum Dichlordioxy-α-Pikolin reduziert werden, welche Verb. auch durch NH_3 auf dem Ester der Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure entsteht. Dafs die Verbb. wirklich Pyridinderivate sind, war noch nicht festzustellen, da mit Zn-Staub nur NH_3, kein Picolin, gebildet wurde und auch PCl_5 völlig zerstörte; es entstand in diesem Falle ein Chlorkohlenstoff C_4Cl_8. Diese Verb., wahrscheinlich Perchlorbutin, konnte nach:



entstanden sein.

Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure. 40 g Phenol werden in 800 g 10%iger NaOHlauge gelöst und auf 1½ l verdünnt, mit Eis gekühlt, dann wird ein starker Chlorstrom durchgeleitet, bis die Fl., die erst braun, dann schwarz wird, wiederum hellchokoladebraun geworden ist. Man säuert an, filtriert nach einigen Stunden und verfährt wie früher (**88**. 969) angegeben. Ausbeute bis zu 100% vom Phenolgewicht an reinem Ammonsalz.

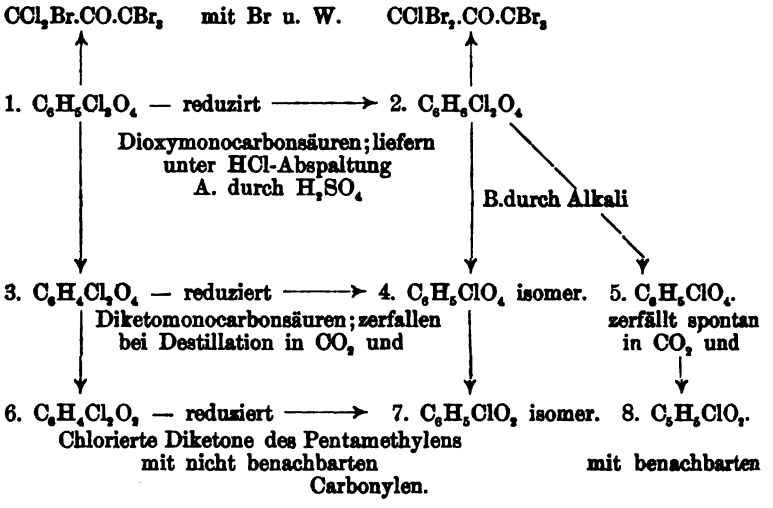
Dichlor-R-pentendioxycarbonsäuremethylester $C_5H_5Cl_2O_2 . COOCH_3$, rhombische Tafeln aus A., F. 177—178°, wl. in W., ll. in A. und Ä.; *Trichlordioxy-α-picolin* (s. o.) $C_6H_4Cl_2O_2N + 4H_2O$, Prismen aus h. W., F. 193—194°, wl. in k., ll. in h. W. und A., unl. in Ä., Diacetat $C_5H_2(OCO.CH_3)_2Cl_2N + 2H_2O$, F. 184—185°, kl. in W., l. in A. und Ä.; *Dichlordioxy-α-pikolin* $C_6H_3(OH)_2Cl_2N + 2H_2O$, vom vorigen nur durch bedeutend größere Löslichkeit in W. verschieden,



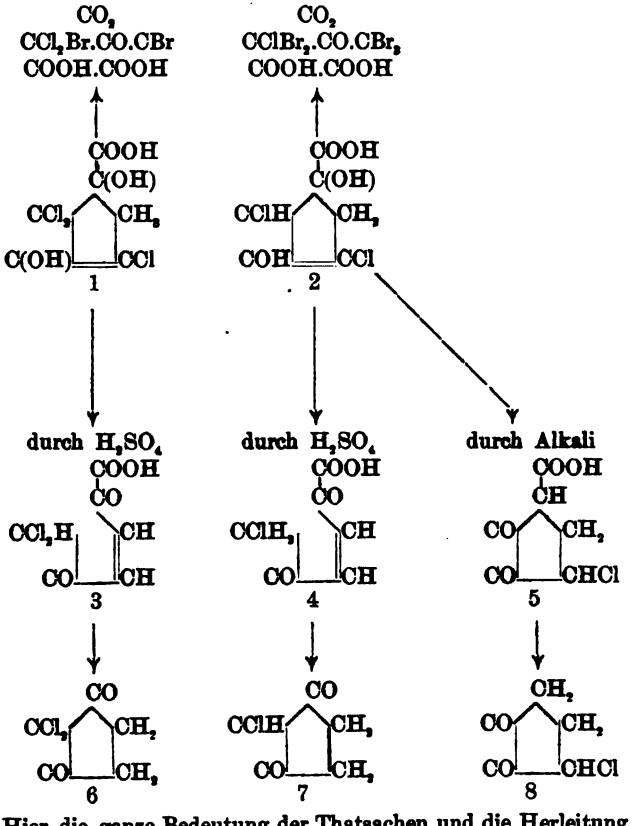
F. wie oben 193—194°; *Perchlorbutin* C_4Cl_6 (s. o.), Spieße aus Ä., F. 32°, R. 268 bis 269° u. par.,Zers. (B. **22**. 1263—1270. 27/5. [4/5.] Zürich, HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Spaltungsprodukte des Phenols, durch Chlor in alkalischer Lösung.* (Zweite Mitteilung.) Es entsteht, wie früher mitgeteilt (**88**. 969) wurde, zunächst die Säure $C_6H_5Cl_3O_4$, daraus durch Reduktion Säure $C_6H_6Cl_2O_4$ und daraus weiter durch Kali etc. das Diketon $C_5H_5ClO_2$, welch' letzteres als ringförmiges Gebilde I) erkannt wurde. Die glatter verlaufende Spalt. der Chloranilsäure läßt von Anfang an (**88**. 1381) ein Pentamethylenderivat die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure entstehen, hierdurch und durch ZINCKE's Unterss. (**88**. 1382) wurde die bisher angenommene Struktur der oben genannten Säuren als Trichlordioxylhexolsäure COOH.CCl : C(OH).CCl:C(OH).CH_2Cl bez. Dichlordioxyhexolsäure zweifelhaft. Mit der nach ZINCKE wahrscheinlichen intermediären Bild. eines Ketochlorids (CO —CCl_2) ist die symmetrische Verteilung der 3 Cl-atome unvereinbar, sie fordert die Gruppe CCl_2; weiter ließ alle Analogie auch hier ein Pentamethylenderivat erwarten. Wenn es auch nicht gelang das intermediär auftretende Ketonchlorid oder ein sonstiges Zwischenprod. zu fassen, so wurden doch folgende Thatsachen festgestellt, durch deren Kombinationen die Konstitution der Spaltungsprodd. erschlossen wird.

Beide Säuren werden durch Br u. W., in CO_2 $(COOH)_2$, und Perhalogenaceton gespalten, die Trichlorsäure liefert hierbei as-Dichlortetrabromaceton, die Dichlorsäure Monochlorpentabromaceton. Konz. H_2SO_4 erzeugt unter HCl abspalt. die Säuren $C_6H_4Cl_2O_4$ u. $C_6H_5ClO_4$, welche nicht mehr Dioxysäuren, sondern ungesättigte Diketonsäuren sind, und durch Destillation in CO_2 und Diketone $C_5H_4Cl_2O_2$ und $C_5H_5ClO_2$ übergehen. Früher war bereits gefunden, daß die Dichloroxysäure durch NaOH unter HCl-Abspaltung, in eine der eben erwähnten isomeren Säuren $C_6H_5ClO_4$ übergeht, welche spontan in CO_2 und Chlordiketopentamethylen zerfällt. Die sich aus allen Thatsachen ergebenden Beziehungen sind hierunter tabellarisch dargestellt:



und des weiteren in nachstehender Tabelle die rationellen Formeln.



Hier die ganze Bedeutung der Thatsachen und die Herleitung aller Konstitutionsformeln daraus wiederzugeben, ist nicht möglich, da die Darst. zu umfangreich und

die geschlossene strenge Beweisführung einen Auszug nicht statthaft erscheinen läfst. Es mufs deshalb auf das Original verwiesen werden.

as-Dichlortetrabromaceton, $CCl_2.Br.CO.CBr_3$, Spiefse, ll. in Ä., Chlf., l. in sd. konz. HNO_3 (zur Reinigung verw.), F. 80—81°, giebt mit NH_3 eine Molekularverb. von 1 Mol. Tribromacetamid und 2 Mol. Dichlorbromacetamid, F. 130°; *Monochlorpentabromaceton*, $CClBr_2CO.CBr_3$, F. 91—92°, durch Krystallisieren aus HNO_3 gereinigt, mit NH_3 entsteht eine Verb. aus 1 Mol. Tribrom- und 4 Mol. Chlordibromacetamid, F. 135,5°; *s-Dichlor-α-δ-diketoamenylcarbonsäure*, $COOH.CO.CH:CH.CO.CHCl_2$ (s. oben 3), Wärzchen aus W., F. 150—151° u. Zers., giebt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung, $C_6H_4Cl_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$, quadr. Säulen, F. 106° u. Zers., $C_6H_2Cl_2O_4Ag_2$, weifser Nd., es enthält also die Säure noch ein vertretbares H-Atom; *Monochlordiketoamenylcarbonsäure* (s. oben 4), quadratische Säulen aus Ä., F. 121 u. Zers., $C_6H_3ClO_4Ag + H_2O$, Dihydrazon, $COOH.C(N_2HC_6H_5).CH:CH.C(N_2HC_6H_5).CH_2Cl$; Dichlor-1,3-diketopentamethylen (s. oben 6), Nadeln, F. 118—119°, Dihydrazon, $C_{17}H_{16}Cl_2N_4 + 2H_2O$, F. 84° u. Bräunung; Monobromdichlordiketopentamethylen, $\begin{matrix}CHBr—CO\\ CH_2—CH\end{matrix}\!\!>\!CCl_2 + H_2O$, Nadeln aus h. W., F. ca. 67°; Monochlordiketopentamethylen, $\begin{matrix}CH_2—CO\\ CH_2—CO\end{matrix}\!\!>\!CHCl$ (s. oben 7), ähnelt sehr dem Dichlordiketon, F. 137°. (B. **22**. 1238—63. 27/5. [4/5.] Zürich.) WAGNER.

M. Jeanrenaud, *Über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther*. HANTZSCH und ZECKENDORFF fanden (**88**. 970), dafs die Ester aus der Succinylobernsteinsäuregruppe sich gegen Hydroxylamin verschieden verhielten. Einige bildeten N-haltige Prodd., andere wurden reduziert, noch andere reagierten nicht. Vf. studierte das allgemeine Verhalten des Hydroxylamins gegen Säureäther, insbesondere gegen Oxycarbonsäureester u. fand hierbei, dafs bei Anwesenheit von Alkali leicht Hydroxamsäuren entstehen. Voraussichtlich bildet sich zunächst eine Na-Verb. des Säureesters, z. B.:

$$C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix}OC_2H_5\\ OC_2H_5\\ ONa\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!\!>\!NOH = 2C_2H_5OH + C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix}NOH\\ ONa\end{matrix} = 2C_2H_5OH +$$

$$C_6H_5CO.NHNa^1.$$

[1] Die Hydroxamsäuren werden in der Folge als hydroxylierte Säureamide X.CO.NHOH, nicht als Oximidoverbb, $X.C\!\!<\!\!\begin{matrix}NOH\\ OH\end{matrix}$ betrachtet.

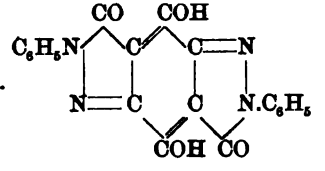
Glatt reagierten die Ester der Benzoësäure, Salicylsäure, Oxynaphtoesäure; negativen Erfolg hatten Verss. mit Dicarbonsäuren, Bernstein- und Phtalsäure, ferner auch mit m- und p-Oxybenzoësäure. Chinonhydrodicarbonsäureäther (Dioxyterephtalsäureäther), $C_6H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, der mit freiem Hydroxylamin nicht reagiert, geht bei Ggw. von Alkali in Dioxyteraphtaldihydroxamsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO.NHOH)_2 + 2H_2O$, über, daneben entsteht Tetrahydrodioxyteraphtalsäure, $C_6H_6(OH)_2(COOH)_2$, deren Ester wahrscheinlich den Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureester (H. u. Z. **88**. 970) vorstellt, welche selbst aber der Säure, welche HERRMANN als Zersetzungsprod. des Succinylobernsteinsäureesters in alk. Lsg. bei Luftabschlufs beobachtete, isomer ist. Der Succinylobernsteinsäureester wird sowohl bei Ggw. von Alkali als auch ohne dies in ein Dioxim verwandelt u. zwar in das des Chinonmonocarbonsäureesters. Der Dichlorhydrochinondicarbonsäureester (**87**. 850) reagiert nicht mit Hydroxylamin.

Salicylhydroxamsäure, $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\ CONH.OH\end{matrix}$, Nadeln, F. 169°, wl. in k., ll. in h. W., A., Ä., $(C_7H_6O_3N)_2Pb + 4H_2O$; *α-Oxy-β-naphtylhydroxamsäure*, $C_{11}H_9O_3N$, oktaedrische Krystalle, F. 174° unt. Zers., wl. in W., ll. in A., Ä.; *β-Oxy-α-Naphthydroxamsäure* amorph, F. 171° unter Zers.; *Dioxyteraphtalhydroxamsäure*, $C_6H_2(OH)_2(CONHOH)_2 + 2H_2O$, sechseitige Prismen, kl.; *Tetrahydrodioxyphtalsäure*, $C_8H_{10}O_6$,

gelbbraune Prismen, F. 189—191° unt. Zers., wl. in k. W., leichter in h., sll. in A. und Ä.; $C_6H_2(OH)_2(COONH_4)_2$, schwach gelbliche Nadeln, $C_6H_2(OH)_2(COO)_2Ba$; $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2 + 2H_2O$, Nadeln aus h. W.; *Chinondioximcarbonsäureester*, $C_6H_2(NOH)_2COOC_2H_5$, Prismen aus h. W. (B. **22**. 1270—84. 27/5. [4/5.] Zürich, HANTZSCH's Labor.) WAGNER.

M. Böniger, *Zur Kenntnis des Dioxychinondicarbonsäureesters und dessen Hydroderivates*. LÖWY hat (B. **19**. 2385) aus Tetraoxyterephtalsäureester einen Körper durch Verseifung erhalten, der als s-Tetroxybenzol beschrieben wurde, sich aber jetzt als Dioxychinondicarbonsäureester erwiesen hat, welchem gleiche prozentische Zus. zukommt. Vf. wies weiter nach, daſs das von LÖWY (l. c.) aus Dioxychinondicarbonsäureester erhaltene p-Dioxychinon mit dem von NIETZKI u. SCHMIDT (**88**. 1381) aus Diamidoresorcin erhaltenen identisch ist. Die leichte Abspaltung zweier H-Atome aus der Hydroverb. (s. o.), sowie das Verhalten des Succinylobernsteinsäureesters gegen Hydroxylamin (vergl. ob. JEANRENAUD) lieſs vermuten, daſs auch ZECKENDORF's *Dioxim* (**88**. 970) *aus Dioxychinonhydrodicarbonsäureester* eine andere Verb. sei. In der That ist sie identisch mit dem Reaktionsprod. aus Hydroxylamin und Dioxychinondicarbonsäureester und stellt der letzteren Verb. Oxyammoniumsalz vor (vergl. Nef. **89**. I. 421). Die Hydroverb. wird durch das Hydroxylamin also zunächst oxydiert. Da Phenylhydrazin mit Succinylobernsteinsäureester nach KNORR (B. **17**. 551. 2051) glatt reagiert, so wurde auch das Verhalten desselben auf Dioxychinondicarbonsäureester und sein Hydroprod. untersucht. Auch hierbei wird das Hydroprod. zunächst oxydiert, es bildet sich zunächst das Phenylhydrazinsalz des Dioxychinondicarbonsäureesters, aus diesem das Phenylhydrazinsalz des Dioxybenzodiphenyldipyrazolons (I):

I.



Phenylhydrazinsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers, $C_6O_2(COOC_2H_5)_2(ON_2H_4C_6H_5)_2$, goldgelbes Pulver oder Nädelchen aus sd. A., F. 134°, nl. in W., wl. in k. A. und Ä.; *Dioxybenzodiphenyldipyrazolon* (I), karminrotes Pulver, nl. in W., l. in A. und Ä., ll. in Bzl., dessen saures Phenylhydrazinsalz, $C_{36}H_{30}N_8O_4$, sehr ähnlich dem Pyrazolon, aber in A. und Ä. ll., neutrales Ammonsalz, $C_{30}H_{16}N_6O_4$, erscheint als Nebenprod. bei der Pyrazolonbild., zll. in W. und sd. A., ockerfarbiges Pulver. (B. **22**. 1284—94. 27/5. [4/5.] Zürich, HANTZSCH's Lab.) WG.

G. Mazzara, *Über die Konstitution des Bromnitrothymols, Dinitrothymols, Dinitroamidocymols, Dinitrocymols und der isomeren Chlor- und Bromthymochinone*. II. Abhandl. In der vorigen Abhandl. (**89**. I. 744) hatte Vf. dem *Monobromnitrothymol* und dem *Dinitrothymol* die resp. Formeln $C_6H(CH_3)^1Br^2(OH)^3(C_3H_7)^4(NO_2)^6$ und $C_6H(CH_3)^1(NO_2)_2{}^{2\text{ u. }6}(OH)^3(C_3H_7)^4$ zugeschrieben, und zwar leiteten ihn dazu die folgenden Gründe:

I. Bei Einw. von Br auf Nitrothymol resultiert das durch Nitrieren aus p-Bromthymol hervorgehende Nitrobromthymol, woraus folgt, daſs im letzteren Falle das NO_2 in die Stelle des Br tritt.

II. Daſs im Bromnitrothymol das NO_2 die p-Stellung inne hat, folgt auch aus der Thatsache, daſs das entsprechende Amidobromthymol mit N_2O_3 ein Bromthymochinon giebt, welches die O-Atome in p-Position hat (Gz. **16**. 196, MAZZARA).

III. Daſs die NO_2-Gruppe im Nitrobromthymol die p-Stellung einnimmt, folgt auch daraus, daſs durch Einw. von HNO_2 auf Nitrobromthymol ein Dinitrothymol entsteht, welches die beiden NO_2 in m-Stellung zu einander hat.

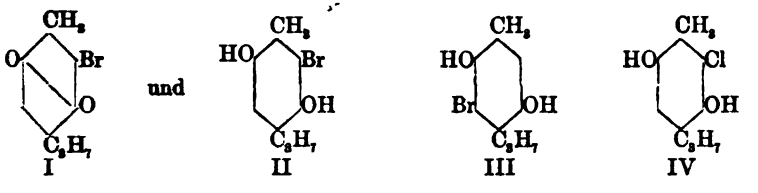
IV. Der Bromnitrothymoläthyläther verhält sich beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 wie ein m-Bromnitroderivat, wonach das NO_2 in p-Stelle zum Hydroxyl stehen muſs. Nachfolgende Unterss. beweisen diese Schluſsfolgerungen.

Mononitrobromthymoläthyläther wird durch alkoh. NH_3 bei 180—190° nicht verändert, wohl aber *Dinitrothymoläthyläther*. Das Prod. ergab im letzteren Falle nach Verjagen des NH_3 und Krystall. aus verd. A. dunkelgelbe Tafeln vom F. 113—115°, w. l. in PAe. und h. W., schwer mit Wasserdampf flüchtig. Das Prod. ist das *Dinitroamidocymol*, $C_6H(CH_3)^1(NO_2)_2{}^{2\text{ u. }6}(NH_2)^3(C_3H_7)^4$, da nach BANTLIN B. **8**. 21; **11**. 2104) nur der Dinitrophenolmethyläther von der Formel $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)_2{}^{3\text{ u. }5}$ ein Dinitroanilin mit alkoh. NH_3 giebt.

Das *Dinitrothymol* geht durch Nitrieren aus dem Bromnitrothymol. Da nun der Äthyläther des letzteren sich wie ein m-Bromnitroderivat verhält, also die Formel $C_6H(CH_3)^1Br^2(OH)^3(C_3H_7)^4(NO_2)^6$ hat, so kommt dem Dinitrothymol die oben angegebene Formel zu.

Das *Dinitroamidocymol* enttseht durch Behandlung mit A. u. Äthylnitrit, sowie Destillation mit Wasserdampf das Dinitrocymol (F. 54°) von KRAUT mit der Konst. $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2{}^{2\text{ u. }6}(C_3H_7)^4$.

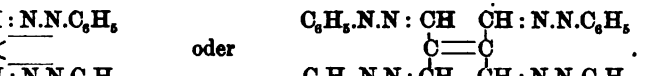
In der vorigen Abhandlung (Gz. **16**. 196) wurde berichtet, daſs salzsaures Amidobromthymol ein *Bromthymochinon* vom F. 48° und dies bei der Reduktion mit SO_2 ein *Bromthymohydrochinon* von F. 52—53° liefert. Jetzt hat Vf. aus dem durch Reduktion des Nitrobromthymols (durch Nitrieren von p-Bromthymol erhalten) hervorgehenden Amidobromthymol mit KNO_2 das nämliche Chinon und Hydrochinon gewonnen. Da das Amidobromthymol die Konst. $C_6H(CH_3)^1Br^2(OH)^3(C_3H_7)^4(NH_2)^6$ hat, so müssen das Bromthymochinon und das Bromthymohydrochinon die Konst. I bez. II besitzen:



SCHNITER (**87**. 858) beschrieb ein Bromthymohydrochinon vom F. 53°, welches ein Bromthymochinon F. 45° lieferte. Ersterem gab er die Formel III, während er für das Chlorthymohydrochinon IV aufstellte. Aus der Bildung eines und desselben Chlorbromthymohydrochinons aus Thymochinon bei der auf einander folgenden Einw. von HCl und HBr oder von NBr und HCl folgerte SCHNITER, daſs das zuerst eingeführte Halogenatom eine verschiedene Stelle einnimmt, je nachdem es Cl oder Br ist.

Vf. hält das von ihm erhaltene Bromthymohydrochinon für identisch mit dem SCHNITER'schen und folgert weiter, daſs HCl und HBr bei Einw. auf *Thymochinon* ein und dasselbe H-Atom ersetzen, und zwar das dem CH_3 benachbarte, daſs die Bild. eines einzigen *Chlorbromthymohydrochinons* in obigem Falle dadurch zu erklären ist, daſs bei der Einw. der HBr auf *Chlorthymochinon* das Br in die zum C_3H_7 benachbarte Stelle tritt und bei der Einw. der HCl auf *Bromthymochinon* das Cl das Br verdrängt, welches alsdann benachbart zum C_3H_7 wieder eintritt, daſs endlich sowohl das *Bromthymochinon* als das *Bromthymohydrochinon* von SCHNITER mit den von ihm selbst erhaltenen Verbb. identisch sind. Aus dieser Identität folgt, daſs die Verschiedenheit im Aggregatzustande des β- u. α-Chlorthymohydrochinons (SCHNITER), sowie die Differenz der FF. des *β-Chlor-α-bromthymochinons* und *β-Chlor-α-bromthymohydrochinons* (SCHNITER) von den FF. der vermeintlichen α-β-Verbb. keine Schlufsfolgerungen über die Verschiedenheit der β-α- von den α-β-Verbb. zulassen. Gz. **19**. 160—168. 28/4. [April.] Parma. Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

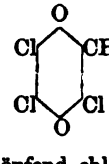
S. Levy, A. Curchod u. F. C. Witte, *Über s-Tetrachloraceton und s-Tetrachlordiacetyl.* Die Zersetzungsprodd. der Chloranilsäure durch $KClO_3$ und HCl sind s-Tetrachlorochloraceton und s-Tetrachlordiacetyl (**88.** 369). Dieses reagiert zwar nur mit einem Molekül Phenylhydrazin (l. c.), bildet aber mit o-Phenylendiamin das Azin $\begin{matrix}CHCl_2.C:N\\CHCl_2.C:N\end{matrix}>C_6H_4$, Tafeln aus Bzl., F. 178°, und mit HCN das Dinitril $\begin{matrix}CHCl_2.C(OH)CN\\CHCl_2.C(OHCN)\end{matrix}$. Tetrachloraceton entsteht mit $KClO_3$ und HCl auch aus Trichlor triketopentamethylen (**88.** 969 Hantzsch), und Triamidophenol (Levy und Weber). Bemerkenswert erscheint die Einwirkung des Phenylhydrazins, durch welches alles Chlor und aller Sauerstoff herausgenommen wird, dem entstehenden Körper (F. 127°) kommt eine der folgenden Formeln zu:



(AGen. [3.] **21.** 371—73. April. Genf. Soc. chim. [8/3.*].) Wagner.

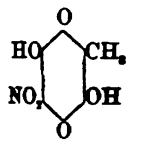
Karl Brunner, *Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls.* Durch gleichzeitige Oxydation (mit Braunstein) und Wasserentziehung (mit konz. H_2SO_4 und Eisessig) entsteht nach einem vom Vf. genau beschriebenen Verfahren aus *Hydrotoluchinon*, $C_7H_8O_2$, ein Körper $C_{14}H_{14}O_4$, welcher *Tetraoxyditolyl* ist. (Weingelbe vierseitige Prismen, wl. in k. W., ll. in h. W. und A., unl. in Bzl., F. 202°.) Die Verb. färbt sich an der Luft dunkel, und ihre Lsgg. geben mit Oxydationsmitteln blaue Flocken. Die Acetylverb., $C_{14}H_{10}O_4(C_2H_3O)_4$, krystallisiert aus A. in verfilzten Nadeln (F. 135°), der Methyläther, $C_{14}H_{10}(OCH_3)_4$, in Prismen oder Tafeln (F. 129°). Daneben entsteht bei der Methylierung noch ein unvollständig methyliertes Prod., welches sich in Alkali löst und bei der Oxydation leicht in eine braunrote Verb. (Nadeln, F. 152°) übergeht. Dieselbe ist identisch mit dem von Nietzki (B. **11.** 1280) beschriebenen, durch Oxydation aus dem Hydrotoluchinondimethyläther direkt erhaltenen *Dioxymethylditolylchinon*, $C_{16}H_{16}O_4$. Durch gelinde Oxydation des Tetraoxyditolyls entsteht die obenerwähnte blaue Verb., das Chinhydron des Tetraoxyditolyls, $C_{14}H_{14}O_4 + C_{14}H_{10}O_4$ (F. 217—220°), bei stärkerer Oxydation bildet sich das *Ditolyldichinon*, $C_{14}H_{10}O_4$, gelbe rhomboidische Täfelchen (F. 163° bei schnellem Erhitzen), welches alle Eigenschaften eines Chinons zeigt. (MCh. **10.** 174—83. 30/5. [4/4.*].) Wislicenus.

Fr. Kehrmann u. R. Brasch, *Über Tolunitranilsäure und einige Nitroderivate des Hydrotoluchinons.* Nach den Unterss. von Kehrmann (**88.** 921) über das Trichlortoluchinon und $\beta\beta$-Dichlor-α-naphtochinon, Nef (**87.** 991) über das Tetrachlorchinon, von Ciamician u. Silber (**89.** I. 217) über das Dichlormaleïnimid scheinen die Atomgruppe —CO—CCl—CCl—CO—, bezw. die Chloratome durch Einw. von Alkalinitril durch Nitro- und Hydroxylgruppen ersetzt zu werden. Daſs im Trichlortoluchinon:



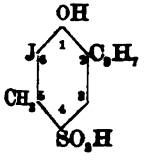
auch das neben Methyl stehende 3. Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, ist wahrscheinlich einer sekund. Rk. zuzuschreiben; jedenfalls ist bei Abwesenheit der Gruppe —CO—CCl—CCl—CO— die fragliche Umsetzung nicht durchführbar. Zur Darst. des Nitrodioxytoluchinons (Tolunitranilsäure) (F. 180° unter Zers., goldgelbe Nadeln) wurde zunächst das an o-Kresol reiche Teerkresol erschöpfend chloriert und das so erhaltene Gemisch von Chloranil und Trichlortoluchinon (200 g) nach dem Vermischen mit A. mit Kaliumnitrit behandelt. Es scheidet sich dann nitranilsaures Kalium (aus Chloranil) neben dem Kaliumsalz der Tolunitranilsäure $C_6O_2(OK)_2CH_2NO_3 + 3$ aq. (gelbrote Prismen) aus. Die Tolunitr-

anilsäure hat wahrscheinlich infolge ihrer Beziehungen zur Nitrochloranilsäure und zu der aus Chloranil dargestellten Nitranilsäure die Zus.:



liefert durch Reduktion mittels Zinnchlorür das p-Nitrotetraoxytoluol, $C_6NO_2CH_3(OH)_4$ (F. 157—162°, pechschwarze Prismen, pulverisiert braunviolett). Die Farbe dieser Verb. hängt nach Vf. von der Stellung der OH- und NO_2-Gruppen ab, welche, wenn in o- oder p-Stellung zu einander vorhanden, die Färbung eines Nitrophenols verändern, in m-Stellung dagegen nicht. Auch die Hydroxylderivate des Chinons verhalten sich so, indem Chinon gelb, Monoxychinon ebenfalls gelb, p-Dioxychinon aber gelbrot bis rot und Tetroxychinon braunviolett ist. Von Nitroderivaten werden folgende beschrieben: 1. Monoacetyldinitrotoluhydrochinon, $C_9H_8N_2O_7$ (F. 144—146°, citronengelbe Krystalle aus Chlf.). Die lebhafte gelbe Farbe und die Rotfärbung mancher Salze spricht für ein o-Nitrophenol. 2. Diacetyldinitrotoluhydrochinon (F. 154—157°, farblose glänzende Nadeln, aus dem Monoacetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat). 3. Dinitrotoluhydrochinon, $C_6HCH_3(NO_2)_2(OH)_2$ (F. 149—153°, goldgelbe, quadratische Tafeln aus Chlf., orangegelbe Nadeln aus Bzl.), explodiert beim Erhitzen und durch Schlag. 4. Salzsaures Nitroamidotoluhydrochinon, $C_6CH_3H(OH)_2NO_2NH_2HCl$ (goldbraune Nadeln, bezw. Blättchen). 5. Diamidotoluhydrochinon (salzsaures), $C_6(OH)_2CH_3H(NH_2HCl)_2 + 1—1/2\,H_2O$ (fast farblose Prismen). Die Feststellung der Struktur dieser Verbb. bleibt weiteren Unterss. vorbehalten, und werden einstweilen die wahrscheinlichen Formeln festgestellt. (Jpr. **39**. 377—91. 18/5. [März]. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Fr. Kehrmann, *Über Jodphenolsulfosäuren und Jodchinone.* Beim Sulfonieren des Thymols entsteht als Hauptprod. p-Sulfosäure, deren Jodderivat durch Oxydation mittels Chromsäure Jodthymochinon (F. 58°) liefert. Diese Jodthymolsulfosäure wurde nebst einigen Derivaten von ERNST KRAUSE untersucht und hierbei folgende Resultate erhalten: 1. *o-Jodthymol-p-sulfosäure:*



(F. 80° im Krystallw., Zp. 120°, strahlig krystallinische Masse), erhalten durch Behandlung von entwässertem thymol-p-sulfosaurem Kalium mit Jod und Jodsäure. Mit starker Salpetersäure liefert die Säure Dinitrothymol (F. 53—54°, LALLEMAND, R. SCHIFF), mit verd. Chromsäurelsg. entsteht O-(methyl-)jodthymochinon, $C_{10}H_{11}JO_2$ (F. 61°, gelbrote Prismen), welch letzteres mittels Zinnchlorür und Salzsäure in das Hydrochinon (F. 74°, farblose Prismen) übergeführt wird. 2. *Jodthymochinonmonoxim*, $C_{10}H_{12}JNO_2$ (F. und Zp. ca. 130°, goldgelbe Prismen und Nadeln). Nur diejenigen Chinonsauerstoffatome werden durch die Oximidogruppe ersetzt, in deren o-Stellung sich noch ein Wasserstoffatom befindet. 3. *o-Jod-p-amidothymol*, $C_6H_4(OH)^1(C_3H_7)^2(NH_2)^4(CH_3)^5J^6$, aus dem Oxim mittels Zinnchlorür, liefert durch Oxydation das Jodthymochinon (F. 61°), wodurch die Konstitution nachgewiesen ist.

Des weiteren berichtet Vf. über auf seine Veranlassung von FR. MUSSMANN bezüglich des Jodtoluchinons angestellten Verss., wobei folgende Körper beschrieben werden: 1. *m-Jodtoluchinon*, $C_6H_2O^1(CH_3)^2O^4J^6$ (F. 116—117°, feuerrot). 2. *m-Jodtoluhydrochinon*, $C_6H_2(CH_3)^2(OH)^1(OH)^4J^6$ (F. 110—111°, seideglänzende, farblose Nadeln). 3. *m-Jodtoluchinonmonoxim*, $C_6H_2O^1(CH_3)^2(NOH)^4J^6$ (F. 156° unter Zers., gelbrote Prismen). Ein Dioxim konnte nicht erhalten werden, wodurch die oben aufgestellte Regel bestätigt wird. Die Formel wird durch die Überführung des Oxims in Dinitrokresol (F. 85—86°) bewiesen. — Schliefslich stellte AUG. DREHER bei Jodierung der m-Kresol-p-sulfosäure, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(SO_3H)^4$, fest, dafs bei Anwendung von 1 Atom Jod immer Dijodsulfosäure entsteht, indem die Hälfte der Kresolsulfosäure unangegriffen bleibt, und dafs mittels 2 Atomen Jod vollkommen

jodiert wird. Die o-Dijod-m-kresol-p-sulfosäure, $C_6H(OH)^1J^2(CH_3)^3(SO_3H)^4J^6$ (Zp. 70°, Nadeln), liefert bei der Oxydation das m-Dijodtoluchinon, $C_6HO_2J_2(CH_3)$ (F. 112—113°, bräunliche, rotgelbe, goldglänzende Blättchen). Die m-Kresol-p-sulfosäure verhält sich sonach wie die Phenol-p-sulfosäure, in welchen Verbb. die beiden der orientierenden Wirkung des Hydroxyls ausgesetzten o-Stellungen noch frei sind, während bei der o-Kresol-p-sulfosäure die eine o-Stellung durch Methyl besetzt ist. Die Dijodsulfosäure wird in das gewöhnliche Trinitro-m-Kresol, $C_6H(OH)^1(NO_2)^2(CH_3)^3(NO_2)^4(NO_2)^6$ (F. 104—105°, Nadeln), übergeführt, woraus sich die Konstitution für sie und das Chinon ergiebt. (Jpr. **39**. 392—402. 18/5. [März]. Freiburg im Br. Chem. Univers.-Laboratorium.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carl Günther, *Zur bakteriologischen Technik.* 1. *Konservierung von Agarplattenkulturen auf dem Objektträger.* Die zu konservierende Stelle wird quadratisch umschnitten, mit dem Spatel herausgehoben und auf den Objektträger in ein kleines Tröpfchen Glycerin übertragen. Auf die Agarschicht wird wieder Glycerin gebracht, und darauf das Deckglas gelegt. Dann wird der Verschluſs mit Lack hergestellt. 2. *Kartoffelkulturen im Regensglase.* In ein nicht sterilisiertes Reagensglas wird ein ca 2 ccm langes und etwa 7 mm im äuſseren Durchmesser haltendes Stück Glasrohr gebracht, worauf der in der GLOBIG'schen Weise (**88**. 223) zurechtgeschnittene rohe, nur mit der Bürste gereinigte Kartoffelkeil eingefüllt wird. Nach der Sterilisation im Wasserdampf werden sie geimpft. Die kleinen Glasröhrchen tragen den Kartoffelkeil und verhindern dessen Berührung mit dem Kondensationsw. (vgl. auch ROUX, **88**. 556). (DMW. **15**. 400. 16/5. Lab. d. LASSAR'schen Klinik.) PROSKAUER.

A. Lübbert, *Über Bakterien.* Vf. beginnt seine Beschreibungen des heutigen Standpunktes der Bakteriologie mit einer geschichtlichen Einleitung und der Klassifikation der Bakterien, um dann die Rolle zu schildern, welche dieselben im Haushalte der Natur spielen. Es fällt diesen Mikroorganismen die Aufgabe zu, die ungeheure Masse abgestorbener organischer Substanz pflanzlichen und tierischen Ursprungs zu zersetzen und zu oxydieren, um jene einfachen C- und N-Verbb zu liefern, deren die lebenden chlorphyllhaltigen Pflanzen bedürfen. In diesem Verhalten liegt aber auch das Interesse begründet, welches die Hygiene an jenen kleinsten Lebewesen nehmen muſs, welche auch im lebenden Tierkörper einen günstigen Boden für ihre Thätigkeit finden. Vf. wird in den folgenden Kapiteln die Methoden der bakteriol. Unters. näher besprechen. (PCH. **30**. 333—35. 30/5.) PROSKAUER.

Wyssokowitsch, *Die Wirkung des Ozons auf das Wachstum der Bakterien.* Geprüft wurde die Wirkung des Ozons auf das Wachstum des Bac. anthracis, typhi, Friedlaenderi, murisepticus, pyocyaneus, ruber, prodigiosus, Streptok. pyogenes, Staphylokok. pyogenes aureus, der Cholerabakterien und des Penicillium glaucum. Das Ozon wirkte wachstumhemmend, ohne die Pathogenität zu verändern. Die Hemmung im Wachstum trat in den ersten Tagen am schärfsten hervor, weiterhin, bei der Abnahme des Ozons, glich sich das Wachstum bei den meisten Bakterienarten mit den Kontrollkulturen aus. Nur sehr langsam und schwach wachsende Bakterienarten, wie der Bac. murisept., zeigten unter Umständen kein Wachstum. Vf. mutmaſst, daſs die Wirkung des Ozons auf einer Oxydation der oberflächlichen Schichte beruht, da die Bakterien im Stiche von Ozon nicht beeinfluſst wurden. Als Ozongenerator diente Phosphor, der in einem hufeisenförmig gebogenen Röhrchen auf den unteren Teil einer schiefen Agarfläche gelegt wurde, während auf dem oberen Teile derselben Bakterienarten eingeimpft wurden. Zur Best. der Ggw. des Ozons wurde WURSTER's Reagens benutzt. (CBk. **5**. 715. 17/5. [1—8/1.*]. Petersburger III. Kongr. Russ. Ärzte.) PROSKAUER.

Duclaux, *Über die intracelluläre Ernährung.* Bei Aspergillus niger und Penicillium glaucum angestellte Ernährungsversuche zeigten, daſs Rohrzucker die Kultur beider auſserordentlich begünstigt, Milchzucker von vornherein keinen ernährenden Einfluſs ausübt. Erst wenn das Mycel entwickelt ist, vermag der Pilz den Milchzucker zu oxydieren (Oxalsäure als Prod.), bezw. zu assimilieren. Vf. glaubt, daſs das entwickelte Mycel ein Ferment erzeugt, welches den Milchzucker in Galaktose und Glykose zu zerlegen vermag, während die jugendliche Pflanze hierzu nicht im stande ist. Mannit verhält sich wie Milchzucker. Stärkemehl in Form von präparierter Stärke (bei möglichst niedriger Temperatur verkleistert) der RAULIN'schen Lsg. (Ammoniumtartrat und Mineralsalze) zugesetzt, erlaubt völlig normale Entwickelung. Die Stärke wird verflüſsigt und in Zucker umgewandelt; nebenbei entsteht durch Oxydation Oxalsäure. Rohe Stärke unter Weglassen der Weinsäure aus der RAULIN'schen Lsg. läſst keine Ernährung zu; erst wieder das Mycel vermag die ungekochte Stärke anzugreifen, ein Vorgang, der mikroskopisch an den Stärkekörnern verfolgt wurde. A., im Gewichtsverhältnis des Zuckers der RAULIN'schen Lsg. zugesetzt, hindert die Entwickelung; das Mycel verzehrt jedoch den A. rasch (Bildung der Oxalsäure). Dabei gedeiht Asperg. niger vortrefflich, selbst bei 6—8% Alkoholgehalt. Die homologen A. sind unter allen Umständen schädlich. Glycerin nimmt eine Mittelstellung zwischen dem A. u. den Zuckerarten ein, in höherem Prozentsatz tötet es die Pflanze, in geringerem verhält es sich wie Michzucker. Weinsäure als einzige Kohlenhydratquelle wirkt ziemlich gut ernährend. Beträchtliche Quantitäten davon werden ertragen und oxydiert. Allein bei fortgesetzter Kultur in RAULIN'scher Lsg. (4 g Weinsäure auf 1 l) findet allmähliche Degeneration statt, welche sich durch Abblassen der Farbe des Asperg. niger kund giebt. Essigsäure und Buttersäure wirken ähnlich wie die entsprechenden A. Erstere wird ertragen, letztere wirkt schon in geringen Mengen schädlich.

Es giebt also Nährstoffe für das Wachstum, solche für den bereits entwickelten Vegetationszustand, Reservenahrungsstoffe, funktionelle Nährstoffe, die nur zu einer bestimmten Periode des Lebens der Pflanze und nur für bestimmte Zellen von Nutzen sind. (AIP. 1889. 67; CBk. 5. 760—61. 31/5.) PROSKAUER.

C. Gessner, *Über die Bakterien im Duodenum des Menschen.* Die Unterss. erstreckten sich auf die Art der Bakterien und den Gehalt der einzelnen Darmabschnitte bei Genuſs von einfacher und gemischter Kost. Die vorliegende Arbeit ist nur ein kleiner Teil der Verss., die noch veröffentlicht werden sollen. Die mitgeteilten Unterss. sind insofern von Interesse, als sie zeigen, daſs im Darmkanal des gesunden Menschen (Verunglückte, Selbstmörder) pathogene Bakterien (Streptococc. pyogenes und erysipelatis) vorhanden sein können, wie dies schon für das Sekret des menschlichen Mundes nachgewiesen wurde. Diese Thatsache ist eine neue Stütze für die alte Forderung der Hygiene, daſs die menschlichen Exkremente möglichst rasch und vollständig aus dem Bereiche der Wohnungen zu entfernen seien. Die übrigen im Duodenum gefundenen pathogenen Darmbakterien (Bakter. tholoeïdeum und die von UTPADEL beschriebenen Bakterien) führen, ähnlich wie Bakterium coli commune, nur bei Verimpfung gröſserer Mengen den Tod der Versuchstiere herbei. Bemerkenswert ist ferner die Thatsache, daſs im Duodenum, das vielleicht mit dem Bakter. lactis aërogenes (ESCHERICH) identische Bakterium tholoeïdeum und der Streptococc. pyogenes duodenalis der Zahl nach stärker vertreten ist, als das Bakter. coli commune, während sich letzteres im Dickdarm und in den Faeces in vorherrschender Zahl findet. (ZH. 9. 128—38. München. Hyg. Inst.). PROSKAUER.

R. J. Petri, *Reduktion von Nitraten durch die Cholerabakterien.* Die Cholerabakterien reduzieren bei ihrem Wachstum sich ihnen darbietende Nitrate zu Nitriten. Die gebräuchlichen Nährmedien, insbesondere die Gelatine und oft auch das käufliche Kochsalz, enthalten nicht unbeträchtliche Spuren von Nitrat. Die rote Cholerawirkung

kommt unter Vermittelung dieser Verunreinigungen, und zwar durch Reduktion der Nitrate zu stande, wohingegen eine Oxydation von abgespaltenem NH_3 durch die Lebensthätigkeit der Cholerabakterien noch unerwiesen, und gegenüber der Thatsache, dafs von ihnen in den Nährmedien fertig gebildetes Nitrat zu Nitrit reduziert wird, auch unwahrscheinlich ist. (CBk. 5. Nr. 17; Sep. Abdr.) PROSKAUER.

E. Metschnikoff, *Beitrag zum Studium des Pleomorphismus der Bakterien.* Vf. giebt zunächst einen historischen Überblick über die Lehre des Pleomorphismus der Bakterien und will gegenüber dem Ausspruche von WINOGRADSKY, dafs bis jetzt noch kein Fall von Pleomorphismus bei den Bakterien aufgefunden worden sei, diesen auch bei letzteren beobachtet haben. Im Herbst 1885 zeichnete sich in einigen Sümpfen bei Odessa, die von Millionen von Daphnia magna bevölkert waren, eine geringe Zahl derselben durch scharlachrote Färbung aus. Die mkr. Unters. ergab als die Ursache der Färbung eine Bakterienart, die je nach dem Krankheitszustande ihres Wirtes verschiedene Zustände oder Formen zeigte. Vf. bezeichnete dieselbe zum Andenken an den Vertreter der Theorie des Pleomorphismus als „Spirobacillus Cienkowskii". Dieselben zeigen sich als ovale „Bakterien", geradlinige „Bacillen", als grofse gekrümmte „Bacillen", als Spirillen und noch in anderen Formen. (AIP. 1889. 61; CBk. 5. 511—12.) PROSKAUER.

A. Viquerat, *Vergleichende Prüfung über den antiseptischen Wert von Quecksilberjodid- und -chlorid- und von Kieselfluornatriumlösungen.* Das Kieselfluornatrium zeigte beinahe gar keine antiseptische Kraft (in 1 und 5 : 1000 Lsgg.), vielmehr scheint die Lsg. für Schimmelpilze ein nicht ungünstiger Nährboden zu sein. Sublimat (1 : 1000) wirkte stärker, als HgJ_2 (1 : 5000 und 1 : 1000). In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Menge der antiseptischen Lsg. bestimmt, welche nötig ist, um eine gegebene Quantität Kulturbrühe zu sterilisieren, wobei das Kieselfluornatrium gar nichts leistete, das Sublimat aber das Jodid an Kraft übertraf. Schliefslich werden noch Verss. über die Desinfektion der Hände und Instrumente mitgeteilt. Über die toxischen Wirkungen der Lsgg. von 1 : 1000 $HgCl_2$ und HgJ_2 giebt eine Tabelle Aufschluſs. Beide Mittel stehen in dieser Hinsicht fast gleich. Dosen von 0,01 g per kg Körpergewicht hypodermatisch beigebracht, führten den Tod herbei; in den Magen eingeführt, waren 0,05 g zur tödlichen Wirkung erforderlich. Kieselfluornatrium (Salufer) wirkt tödlich erst in der Dosis von 1,0 g per kg Tiergewicht. (An. Mikrogr. 2. 219. 275; CBk. 5. 584—85.) PROSKAUER.

Hünermann, *Creolin als Mittel zur Tötung pathogener Mikroorganismen.* Das PEARSON'sche Creolin kann nach den Schlufsfolgerungen, die Vf. aus seinen Verss. zieht, nicht den geringsten Anspruch darauf machen, als ein wirksames und brauchbares Desinfektionsmittel bezeichnet zu werden. Sporenlosem Milzbrand u. den Eitermikrokokken gegenüber war dasselbe nicht ganz so wirksam, wie Carbolsäure. Zum Schlusse wendet sich Vf. gegen die Resultate EISENBERG's (88. 930). (D. Militärärztl. Z. 18. 111—20. März [7/1.] Hamburg.) PROSKAUER.

A. Heinz, *Zur Kenntnis der Rotzkrankheiten der Pflanzen.* Vf. weist nach, dafs die bei Hyacinthus und Allium spontan beobachtete, auf dieses übertragbare, dem weifsen Rotze ähnliche Krankheit in einem Bacillus, der genau beschrieben wird, ihren Erreger habe. (CBk. 5. 535—39. [1/3.] Agram. Bot. phys. Inst.) PROSKAUER.

L. Heim, *Über das Verhalten der Krankheitserreger der Cholera, des Unterleibstyphus und der Tuberkulose in Milch, Butter, Molken und Käse.* Die Verss. sprachen dafür, dafs Cholerabakterien in Milch, welche im warmen Raume steht und deshalb regelmäfsiger und früher sauer wird, schneller zugrunde gehen, als in einer am kühlen Orte aufbewahrten Milch, bei welcher die Säuerung später und regelmäfsiger eintritt. Immerhin zeigt ein Vers., dafs die genannten Bakterien unter Umständen nicht nur den Vorgang der Säuerung aushalten, sondern sogar in sauer gewordener

Milch noch einige Zeit entwickelungsfähig bleiben können. In Butter können Cholerabacillen unter Umständen über 1 Monat lebensfähig bleiben. In einem selbst bereiteten Käse konnten sie sich nicht länger als einen Tag, im Quark nicht einmal solange halten. Typhusbacillen waren in Milch noch nach 25 Tagen, in Butter nach 31, in Quark und Molken nach 1 und in Käse nach 3 Tagen noch entwickelungsfähig. Bei Tuberkulose wurden in Milch nach 10, in Butter nach 30, in Quark nach 2 und in Molken und Käse nach 14 Tagen entwickelungsfähige Bacillen beobachtet. (AGes. 5. 294—311. Berlin.) PROSKAUER.

Hammerschlag, *Über bakteriologisch-chemische Untersuchungen der Tuberkelbacillen.* Die Analyse der Bacillen ergab 88,82 % Wassergehalt, 11,18 % Trockensubstanz mit 22,7 % in A. und Ä. l. Stoffen. Die nach Extraktion mit A. und Ä. zurückgebliebene Substanz enthielt 8 % Asche, 51,02 % C, 8,07 % H und 9,09 % N. Im A.- und Ä.-Extrakte war eine für Tiere giftige, tetanisch wirkende Substanz enthalten. (Corr.-Bl. schweiz. Ärzte 1888. Nr. 19; CBk. 5. 702. Bern. Lab. Prof. NENCKI.) PROSKAUER.

Schiller, *Beitrag zum Wachstum der Typhusbacillen auf Kartoffeln.* Die Rk. der Kartoffeln hat einen wesentlichen Einfluſs auf das Wachstum der Typhusbacillen, auch kann es im Verlauf des Wachstums zur Änderung der Rk. kommen, es können ursprünglich saure Kartoffeln amphotere oder alk. Rk. annehmen. Auf sauren Kartoffeln entwickelten sich die Kulturen besser, und zeigten die Bakterien die glänzenden Körperchen, die man als Sporen anzusehen geneigt war. Die letzteren erwiesen sich aber als Gebilde, welche sich im Verlauf des Absterbens der Kultur bilden und keine weitere Entwickelungsfähigkeit besitzen. Die Typhusbacillen selbst, an Seidenfäden eingetrocknet, erweisen sich noch nach Monaten lebensfähig, so daſs man auch ohne Sporenbildung die Erhaltung der Art verstehen kann. (AGes. 5. 312—20. Mai.) PROSKAUER.

E. Klein, *Über eine epidemische Krankheit der Hühner, verursacht durch einen Bacillus — Bacillus Gallinarum.* Die beobachtete Krankheit hat Ähnlichkeit mit der Hühnercholera und wird durch einen von dem Bacillus der Hühnercholera ganz verschiedenen Bacillus hervorgerufen, der exquisit aërob ist und sich auf allen Nährböden züchten läſst. (CBk. 5. 689—93. [März] London.) PROSKAUER.

J. Uffelmann, *Die Dauer der Lebensfähigkeit von Typhus- und Cholerabacillen in Fäkalmassen.* Der Typhusbacillus besitzt inmitten sich zersetzender Fäkalmassen eine groſse Widerstandskraft; er vermag sich unter Umständen gewiſs volle 4 Monate lebend zu erhalten, und man kann annehmen, daſs die Lebensfähigkeit noch viel länger andauern kann. Von Einfluſs hierbei ist die Temperatur. In den bei mehr als 17° gehaltenen Proben trat eine Vermehrung von Typhusbacillen ein, während unter 10° dies nicht stattfand. Das Alter der Faeces ist anscheinend ohne Einfluſs auf die Vermehrung, möglicherweise hat aber die Rk. einen solchen. Bemerkenswert ist das Verhalten der Typhusbacillen in Gemischen von Gartenerde mit Faeces, wo erstere gegenüber den Bakterien des Bodens sich 5½ Monate erhielten.

Die Versa. mit Cholerabacillen stimmen im wesentlichen mit denjenigen KITASATO's (89. I. 79) überein. Dieselben bleiben in Faeces höchstens 4 Tage lebensfähig, halten sich besser bei Temperaturen über 16°, als bei niedrigen Wärmegraden, und länger in Massen, welchen er in groſser Zahl zugesetzt wurde. (CBk. 5. 497—502. 530—35. Rostock.) PROSKAUER.

Emil Christian Hansen, *Über die in dem Schleimflusse lebender Bäume beobachteten Mikroorganismen.* Eine Analyse der in den Schleimmassen auftretenden Mikroorganismen reicht nicht aus, um mit einiger Sicherheit zu zeigen, welcher Art der Urheber sein möge, sondern hierzu sind Infektionsversuche an lebenden Bäumen erforderlich. Die zweite Frage, ob in den Entwickelungskreis der Oidiumform

sowohl ein Endomyces, wie auch Saccharomyces Ludwigii (**88**. 1440. 1470) gehören, wurde gleichfalls mit Nein beantwortet. Aufser diesen beiden wurde noch ein moniliaartiger Schimmelpilz, Sacchar. apiculatus, und die roten Sprofspilze in verschiedenen Richtungen genauer studiert. (CBk. **5**. 632—40. 663—67. 693—96. Mai. [Febr.] Carlsberger Lab.) PROSKAUER.

R. J. Petri, *Nachtrag zu: „Über den Gehalt der Nährgelatine an Salpetersäure"* (**89**. I. 690). Vf. teilt mit, dafs nach einer Ermittelung WURSTER's sich der Nitratgehalt der Gelatine dadurch erkläre, dafs der bei der Fabrikation des Leimes durch W. nicht auswaschbare Kalk mit verd. HNO_3 entfernt werde. Darauf ist auch der Kalkgehalt der Gelatinen zurückzuführen. (CBk. **5**. 679—80. [18/4.] Berl.) PROSK.

A. Heinz, *Bakteriologische Untersuchung der Agramer Trinkwässer.* Unter umfassender Berücksichtigung der Litteratur wird im I. Kap. eingehend die Bedeutung der bakteriologischen Wasseruntersuchung besprochen und werden die Mängel hervorgehoben, welche sowohl der chemischen Analyse, als auch der bakteriologischen Unters. anhaften. Das II. Kap. ist den Methoden gewidmet, und im III. Kap. werden die Resultate der Unters. des Agramer W. mitgeteilt. Vf. schliefst, dafs das Leitungswasser in Agram gegen das Eindringen fremder Elemente nicht genügend geschützt sei, da es bedeutend mehr verschiedenartige Bakterien aufwies, als das Brunnenwasser, und da die Platten bei in kurzen Zeiten angestellten Nachunterss. ein verändertes Aussehen boten, indem neue Bakterien auftraten, während frühere verschwanden, was bei den mit Brunnenwasser gegossenen Platten nicht der Fall war. Im allgemeinen war die Anzahl der gefundenen Keime bei beiden Wasserarten gering und im Max. 120 im ccm. (Soc. histor. nat. Croat. **3**. 286—324; CBk. **5**. 640—41. 3/5.) PROSKAUER.

Rullmann, *Über Wasseruntersuchungen.* Ein vom Vf. untersuchtes W. erforderte 0,49 Chamäleon und enthielt 5,25 Cl, 8,97 HNO_3, während HNO_2 und NH_3 fehlten. Dieses W., mit einem Typhusfall in Verbindung stehend, lieferte bei der bakteriologischen Unters. mehrerer auf verschieden gefärbter Nährgelatine angelegten Kulturen das Resultat, dafs alle entstandenen Kolonien, mit Ausnahme je einer, die Gelatine verflüssigten. Diese Einzelkolonien hatten das Aussehen der Typhusbacillen, welche Beobachtung auch von HUEPPE bestätigt wurde, welcher fand, dafs von allen zur Entwickelung gekommenen Kolonien eine nach ihrer Form zur Typhusgruppe gehöre. Die genaue Prüfung durch Übertragung auf Gelatine, Agar, Milch, Kartoffeln ergab nach HUEPPE jedoch sicher, dafs sie mit den Bakterien des Abdominaltyphus nicht übereinstimmen. Vf. empfiehlt bei dieser Gelegenheit das Werk von KUBEL-TIEMANN-GÄRTNER (1889) und die Arbeit von MARPMANN (Ar. 1888). Zu erwähnen sind noch Unterss. des Vfs. von eisenhaltigen Wässern, wobei zur Gewinnung eines raschen, ungefähren Überblicks über den Eisengehalt das Eindunsten eines Tropfens der Lsg. auf dem Objektglas des Mikroskops und die Berlinerblaureaktion mittels Tüpfelmethode empfohlen wird. (Ar. **227**. 449—52. 31/5. Fulda. Hofapoth.) WACHTER.

Physiologische Chemie.

O. Loew und **Th. Bokorny**, *Über das Verhalten von Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlösung.* Die Schwärzung, welche dieses Reagens in dem lebenden Protoplasma vieler Pflanzenzellen hervorruft, wurde von den Vff. bekanntlich als Beweis für die Existenz von Aldehydgruppen in demselben angesehen, die sich beim Absterben in nicht reduzierende Gruppen umwandeln. Gegen diese Deutung der Erscheinung sind von verschiedenen Seiten Einwände erfolgt, unter anderen hat sie auch PFEFFER auf den Gerbstoffgehalt der Zellen zurückgeführt. Vff. wen-

den sich nun gegen diese Auffassung PFEFFER's, indem sie erstlich nachzuweisen suchen, daſs durch Gerbstoff keine Täuschungen veranlaſst werden können, und zweitens, daſs die von ihnen gefundene Rk. etwas mit dem chemischen Charakter des lebenden Protoplasmas zu thun habe. Sie ist eine Rk. auf aktives Albumin, was streng zu unterscheiden ist von lebender Materie und lebender Zelle. Aktives Albumin ist ein rein chemischer Begriff, erst durch einen bestimmten molekularen Aufbau wird daraus lebendige Materie und durch weitere Komplikation des Aufbaues eine in verschiedene Organe differenzierte Zelle. Es ist also möglich, daſs die einzelnen Moleküle oder Micelle des aktiven Albumins noch ihre unveränderte Beschaffenheit haben können, wenn der Tod der Zelle als Individuum längst eingetreten ist. (BotC. 1889. Nr. 18/19. 1—7. Sep.) SACHSSE.

E. Schulze, *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen.* Die Arbeit von REISS (**89**. I. 541) giebt Vf. Veranlassung, einige Resultate von Unterss., die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, mitzuteilen. Bereits früher (**87**. 335) hat Vf. in Gemeinschaft mit E. STEIGER ein unl. Kohlehydrat in den Samen der gelben Lupine gefunden, welches Galaktose lieferte und *Paragalaktin* genannt wurde. Dasselbe findet sich nach mikr. Beobachtungen von C. CRAMER in den verdickten Wandungen der Zellen der Cotyledonen vor. Solche in W. unl. Kohlehydrate, welche gleich dem Paragalaktin leicht in Zucker übergehen und mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, sind nach weiteren Unterss. von STEIGER und MAXWELL namentlich in den Pflanzensamen weit verbreitet und finden sich in den Samen der Sojabohne, in den Erbsen, Wicken und Ackerbohnen, Kaffeebohnen, Dattelkernen, Kokos- u. Palmkuchen, ferner auch in jungen Rotklee- und Luzernepflanzen. Der aus diesen Objekten darstellbare Zucker wurde in zwei Fällen (Kaffee- und Sojabohnen) rein dargestellt und stimmt im Drehungsvermögen vollkommen mit Galaktose überein. Indes war wohl in den meisten Fällen noch die Anwesenheit anderer Zuckerarten, unter ihnen wahrscheinlich auch die Seminose von REISS (nach FISCHER und HIRSCHBERGER **89**. I. 784 wahrscheinlich identisch mit Mannose) und Arabinose, anzunehmen. Von der eigentlichen Cellulose unterscheiden sich diese in W. unl. Kohlehydrate auch dadurch, daſs sie auch in Kupferoxydammoniak unl. sind. (B. **22**. 1192—96. 27/5.) SACHSSE.

L. Ricciardi, *Über die Verbreitung der Thonerde in den Pflanzen.* Vf. fand in der Asche einiger italienischer *Tabakssorten* 2% Al_2O_3.

Aus seinen Unterss. über den Gehalt an Al_2O_3 im *Weinstocke* schlieſst er, daſs das Al_2O_3 mäſsig Ca-haltiger Böden leichter assimilierbar ist als bei stark Ca-haltigen oder stark thonigen Böden, u. zwar ist es am schwersten aus letzteren assimilierbar.

Was die Verteilung des Al_2O_3 in den einzelnen Teilen der Pflanzen angelangt, so fand Vf. bei *Manderinen* (Apfelsinenart) in der Asche von Stamm und Zweigen 0,218% Al_2O_3, in der Asche der Fruchtschale und Samen 0,093% Al_2O_3, in der Asche der Blätter 0,022% Al_2O_3.

Von der ganzen Frucht des indischen *Feigenkaktus* (Fico d'India) enthielt die Asche 0,063 (Bari) und 0,092% (Catania) Al_2O_3.

Bei *Mandeln* enthielt die Asche der Schalen 0,695 und der Kerne 0,138% Al_2O_3. In der Asche vom *Johannisbrot* fand Vf. für das Fruchtfleisch 0,503 (Bari) u. 0,607% (Catania), für die Samen 0,062 (Bari) und 0,064% (Catania) Al_2O_3.

Apulische *Weine* enthalten 0,022 g Al_2O_3 im Liter.

In der Asche der weiſsen *Lupinen* fand Vf. 0,042% Al_2O_3.

In allen den untersuchten Aschen fand sich *Magnesium* vor. Nach dem Vf. enthalten alle Pflanzen Al_2O_3. (Gz. **19**. 150—60. 28/4. [Febr.] Bari.) BORNTRÄGER.

C. A. Crampton, *Borsäure als Bestandteil der Pflanzen.* Nach den Unterss. von BAUMERT, RISING und dem Vf. selbst muſs man jetzt die Borsäure als allge-

meinen Bestandteil der Weinpflanze anerkennen, und diese Thatsache veranlafste den Vf., auch in anderen Pflanzen nach Borsäure zu suchen. Dieselbe wurde nachgewiesen in Pfirsichbäumen, und zwar in Blättern, Stielen, Holz und Früchten einschliefslich der Steine, ferner in der Asche von verschiedenen Teilen der Wassermelone. Erfolglos war die Unters. auf Borsäure in der Asche von Äpfeln, Zuckerrüben und Zuckerrohr. (B. **22**. 1072—76. 13/5.) SACHSSE.

L. Barth und **J. Herzig**, *Über Bestandteile der Herniaria*. Vff. haben das Bruchkraut (Herniaria hirsuta), welchem man physiologische Wirkungen zuschreibt, und welches in die österreichische Pharmakopöe aufgenommen wurde, untersucht. Der alkoh. Auszug des Herniaria enthält das schon von GOBLEY isolierte *Herniarin* (F. 117—118°, wl. in W.). Es ist nichts anderes als der von TIEMANN und REIMER (B. **12**. 996) synthetisch dargestellte *Umbelliferonmethyläther*, $C_{10}H_8O_3$. Durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 150—160° läfst sich daraus die *Methylumbellsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$ (kleine glänzende gelbstichige Nadeln, F. zers. 180—185°) gewinnen. Je ein Kilo der Pflanze lieferte 2 g reines Herniarin. Als physiologisch wirksamen Bestandteil der Herniaria fanden die Vff. ein Glukosid von ähnlichen nur stärkeren toxischen Wirkungen wie das Saponin, welches aus wss. Lsg. durch A. als amorpher Körper gefällt wird. Bei der Spaltung mit Salzsäure liefert es neben Zucker nicht Sapogenin (F. 257—260°), wie das Saponin, sondern eine um ein Sauerstoffatom reichere Verb., das *Oxysapogenin*, $C_{14}H_{22}O_3$, welches in W. unl. aus Eisessig in weifsen Nadeln krystallisiert (F. über 290°). (MCh. **10**. 161—73. 30/5. [21/3.*] Wien. I. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

A. Kossel, *Über die chemische Beschaffenheit des Zellkernes*. Vf. hat eine Reihe von Analysen ausgeführt, um zu erfahren, ein wie grofser Teil der gesamten Phosphorsäure in den Geweben in Form des Nucleïns vorhanden sei. Es enthielt die Milz 60—75%, Leber 30—50%, Pankreas 50% der gesamten P_2O_5 in Verb. mit Eiweifs. Je geringer die Menge der Zellkerne ist, um so geringer erwies sich auch im allgemeinen die Menge der an Nucleïn gebundenen P_2O_5, relativ zu derjenigen P_2O_5, die in anderer Form (Salz) aufgefunden wird. In den Muskeln fand sich z. B. nur fast 7% in dieser Form vor. Daraus ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit, dafs man in der an Eiweifs gebundenen P_2O_5 ein Mafs besitzt für die in einem Gewebe vorhandene Kernsubstanz. Im normalen Blute ist die Menge der Nucleïnphosphorsäure sehr gering, im leukämischen Blute ist über 51% der P_2O_5 an Eiweifs gebunden. Es wird also die chemische Analyse hier an Stelle der mikroskopischen treten können. Im Eiter waren in einem Falle 60%, in einem zweiten nur 28% der Gesamt-P_2O_5 an Eiweifs gebunden, in einer dritten Eiterprobe war gar keine Nucleïnphosphorsäure vorhanden. In letzterer waren die Zellen zerfallen. Möglicherweise enthüllt die chem. Anlyse die ersten Anfänge einer Zers. des Zellkernes, bei der auch die Verb. von Eiweifs und P_2O_5 gelöst wird. Die Verbreitung des Adenins, Guanins im Tierkörper läfst dieselbe Beziehung zum Kerngehalte der Organe erkennen, wie das Vorkommen der Nucleïn-P_2O_5; beim Xanthin und Hypoxanthin tritt dies Verhältnis nicht so deutlich hervor, weil diese Stoffe in den Muskeln auch unabhängig vom Nucleïn auftreten. Nach Unterss. von SCHINDLER ist von dem Gesamt-N-Gehalte mehr als 7% in Form von Adenin vorhanden. Das Nucleïn besitzt den Charakter einer Säure und ist in den Geweben in einer salzartigen Verb. mit einem die Rolle einer Base spielenden Stoffe verbunden; dieser basische Stoff ist nicht in allen Geweben derselbe, besonders häufig scheint es ein Körper von peptonartigem Charakter zu sein. Vf. schlägt für ihn den Namen „*Histon*“ vor. Verss. zeigten, dafs man nicht annehmen kann, das Nucleïn werde beim Stoffwechsel verbraucht, ebensowenig sei das Histon als ein Reservestoff aufzufassen. Die leicht veränderliche blausäureartige Natur des Adenins bedingt dessen Neigung zur Bild. höherer komplizierter Verbb., und diese hängt wieder mit seiner und des Zellkernes physiologischen Funktion zusammen. Da das Adenin

ein Verwandter der Blausäure ist, fragte es sich, ob es auch ein Gift sei, resp ob die Stoffe, die beim Zerfalle der Kerne entstehen, auch giftige Wirkk. ausüben können. Direkte Verss. haben das vorläufige Resultat ergeben, daſs dem Adenin nicht eine solche Wirk. zukomme, wie etwa diejenige der Blausäure oder des Mytilotoxins ist. Erwähnt wird noch, daſs das Nucleïn im wesentlichen mit dem Stoffe identisch ist, welcher von FLEMMING als Chromatin bezeichnet wurde, und welcher bei der Teilung der Kerne die färbbaren Fadenschleifen bildet. (Bkl. **26**. 415—17. 13/5. [10/4.*] Berl. Med. Ges.) PROSKAUER.

V. Grandis, *Über gewisse Krystalle, welche im Kerne der Zellen der Nieren und der Leber vorkommen.* Die im gewöhnlich sphäroidalen *Kerne* der *Zellen* der *Nieren* von Hunden vom Vf. beobachteten, mikr. kleinen, farblosen, einfach brechenden Krystalle zeigten die Form rechtwinkeliger Prismen. Sie waren durchsichtig u. glänzend und fanden sich nur in den Kernen der Zellen der gekrümmten Nierenkanälchen. Solange die Kryställchen im Innern jener Zellen verweilen, vertragen sie 15stündige Behandlung mit Kalilauge oder konz. Säuren. Die isolierten Krystalle sind unl. in W., A., Ä., Chlf., Xylol, Bzl. und Terpentinöl. Durch h. konz. HNO_3 werden sie zerstört. Osmiumsäure schwärzt sie nicht. Die isolierten Krystalle sind ll. in 10%igen Mineralsäuren, konz. Essigsäure, Kali- oder Natronlauge, sowie langsamer l. in NH_3 und sehr langsam l. in Glycerin.

Nach der Fäulnis der Nierensubstanz bei 38° lieſsen sich die Krystalle nicht mehr nachweisen.

Die obigen Krystalle kommen auch in der *Leber* vor, u. zwar unter den gleichen Bedingungen, wie in der Niere. Bei jungen Tieren werden die Krystalle nicht beobachtet. Manchmal enthält ein Zellenkern der Leber zwei Krystalle statt eines einzigen. Das Erscheinen der Krystalle ist nicht einer Regeneration der Zellen beizumessen.

Eine Beziehung dieser Krystalle zur Funktion der Zellen konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Krystalle finden sich auch nach der Eingabe von Pilokarpin, nach dem Tode durch Chloral-, seltener durch Strychnin- oder Aalblutvergiftung vor. Nach Vergiftungstod durch Curare, Tolylendiamin (langsame Vergiftung), Hungertod, ebenso wie bei jungen Hunden, fanden sich jene Krystalle nicht in den Nieren vor. Alle die vorstehend verzeichneten Unterss. wurden bei Hunden angestellt. Bei Fröschen, Schildkröten, Tauben (normal und hungernd), jungen Mäusen, Kaninchen, Schafen, Ochsen, jungen Katzen, Schweinen und Menschen wurden jene Krystalle nicht beobachtet.

In Nierenstücken, welche in A. erhärtet oder in Paraffin eingeschlossen worden waren, wurden in den Zellenkernen von den vorigen völlig verschiedene, doppeltbrechende Krystalle angetroffen, und zwar in allen Teilen der Nieren. Die Krystalle bestehen aus dünnen Prismen mit aufgesetzter Pyramide oder schiefer Endfläche. Sie kommen in viel gröſserer Anzahl als die vorigen Krystalle vor, und zwar können 1 bis 5 in einem einzigen Zellkerne enthalten sein. Diese Krystalle sind unl. in W., A., äther. Ölen, Bzl., Ä., Alkalien und konz. Säuren, l. in h. Chlf. Wenn die Präparate in Celloïdin, statt in Paraffin, eingeschlossen werden, so erscheinen die Krystalle nicht. Vf. hält dafür, daſs die Krystalle normaliter im Zellkerne in gel. Form enthalten sind. Sie kommen auch in der Leber, im Pankreas, im Eingeweide und im Magen vor. Um die Krystalle sichtbar zu machen, dient am besten Safranin oder Pikrokarmin.

Vf. hält die von ihm beobachteten Krystalle vorläufig für verschieden von allen seither in Geweben angetroffenen. (ATor. **24**.466—79. [24/3.*] Turin. Physiolog. Lab.) BORNTRÄGER.

C. H. Hildebrand, *Zur Kenntnis der Magenverdauung bei Phthisikern.* Vf. glaubt, aus seinen Beobachtungen (40) schliefsen zu können, dafs in gewissen Fällen von Lungentuberkulose freie Salzsäure im Magen vorhanden sei, in anderen wieder nicht, je nach dem Fieber, dafs dieses wechselnde Verhalten der HCl von relativ unbedeutender Änderung der Temperatur abhänge, und dafs die Grenze, über welche freie HCl nicht nachgewiesen werden konnte, sehr niedrig sei (37,8° C.). Wo freie HCl nicht vorhanden war, konnte sie in gewissen Fällen durch (2,0 g) Antipyrin wieder hervorgerufen werden. (DMW. 15. 292—94. Lund. Med. Klin. d. Prof. RIEGEL in Gieſsen.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Fr. Goppelsröder, *Über Kapillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen.* Die Verss. beruhen auf dem von SCHÖNBEIN erbrachten Nachweis, dafs mit wenigen Ausnahmen das W. den in ihm gelösten Stoffen auf kapillarem Wege voraneilt, u. dafs die verschiedenen in W. gelösten Stoffe ein ungleich groſses Wanderungsvermögen in porösen Medien, z. B. in ungeleimtem Papier haben. Vf. bespricht zuerst die Anwendung der Kapillarerscheinungen in der anorganischen Analyse und gelangt zu dem Resultate, dafs schon höchst geringe Mengen von Mineralsubstanzen auf diesem Wege nachgewiesen werden können. Z. B. wurden natürliche Wässer untersucht, indem man in je 40 ccm W. 24 Stunden lang Streifen von Papier, Baumwollen-, Leinen- oder Seidenzeug hing. In allen Fällen, wo das W. auch nur eine höchst geringe Eisenmenge enthielt, zeigte sich weit oben über einer langen weifsen Papier- oder Gewebszone, je nach der Menge des Eisens, eine ockergelbe schwache Zone, welche mit Blutlaugensalz die bekannte Rk. gab. Organische Verunreinigungen enthaltende W. geben ähnliche Zonen, welche man durch ihr passives Verhalten gegen Reagenzien von Eisenoxyd leicht unterscheiden kann.

Weiter bespricht Vf. die Anwendung der Kapillaranalyse in der organischen Chemie. Lsgg. der Alkaloïde oder ihrer Salze geben z. B. ziemlich hoch gelegene Zonen, welche dann durch Betupfen mit den geeigneten Reagenzien geprüft werden können. Dasselbe gilt von den verschiedenen Gerbsäuren. Ganz besonders aber eignet sich die Kapillaranalyse für die Prüfung von Farbstoffen u. Farbstoffgemischen, von denen jeder sich durch das Auftreten einer besonderen Zone bemerkbar macht. Hat man Farbstoffe auf Papier etc. kapillaranalytisch voneinander geschieden, so ist es leicht, die verschiedenen Zonen entweder direkt oder, nachdem man den Farbstoff gelöst hat, spektralanalytisch zu untersuchen. Die Empfindlichkeit der Kapillaranalyse ist eine auſserordentlich groſse.

Ein weiteres Kapitel seiner Abhandlung widmet Vf. der Anwendung der Kapillaranalyse in der hygienischen, sanitätspolizeilichen und gerichtlichen Chemie, z. B. die Unters. von Wässern auf farbige Fabriksabgänge, Farbstoffzusätze zu Nahrungs- und Genuſsmitteln, Unters. von Weinen und Bieren. Auch in der pathologisch-chemischen Analyse ist die Anwendung der Kapillarerscheinungen vorteilhaft, z. B. zur Unters. von Harnen. In der Pflanzenanalyse lassen sich die einzelnen Farbstoffe kapillaranalytisch voneinander trennen, namentlich dann, wenn man die einzelnen Zonen voneinander trennt und nochmals, nach Extraktion, der Kapillaranlyse unterwirft. Vf. besitzt bereits etwa 1000 Streifen mit Farbzonen, die er durch Kapillarunters. von ebenso viel Auszügen der verschiedensten Organe von ca. 300 Pflanzenarten erhalten hat. Der kapillaranalytische Nachweis des Chlorophylls dürfte dem spektralanlytischen Nachweis kaum nachstehen.

Zum Schluſs bespricht Vf. noch das Emporsteigen von Farbstoffen in den Pflanzen. Dieselben wurden mit den Wurzeln in die Farbstoffflg. getaucht und nach einiger

Zeit in ihre verschiedenen Organe zergliedert. Es gelang, gewisse Farbstoffe bis zur Blüte hinaufwandern zu lassen, während andere, z. B. Methylenblau, nicht weit über die Wurzel sich erheben. (MGWi. **2**. 86. u. **3**. 14; ChZ. **13**. Rep. 145.) SACHSSE.

K. Haushofer, *Über das Verhalten der Silikate im Phosphorsalz.* Eine Anzahl von Silikaten wird von der Phosphorsalzperle in der Weise zerlegt, daſs, wenn eine gewisse Hitze erreicht ist, der in der glühenden Perle schwebende Splitter plötzlich anschwillt, sich auflockert, dann zu einer kleinen Kieselflocke zusammen schrumpft. Oft findet dabei eine lebhafte Gasentwickelung statt. Andere Splitter werden nur allmählich angegriffen und bilden das die ursprüngliche Form des Splitters beibehaltende Kieselskelett; doch tritt auch im letzteren Falle zuweilen anfangs lebhafte Gasentwickelung ein (Serpentin, Speckstein). Dieses für die Praxis der Mineralbestimmung interessante Verhalten läſst sich theoretisch wohl folgendermaſsen erklären. Das plötzliche Anschwellen und Sichzerteilen beruht jedenfalls auf Entweichen von Gasen, welche den atomistischen Verband des Silikates sprengen, und dadurch seine Zers. durch Phosphorsalz zu einer schnell verlaufenden machen. So werden die Cl und SO_3 haltigen Minerale Hauyn und Sodalit stürmisch zerlegt, der ähnlich zusammengesetzte, aber von den angeführten Säuren freie Nephelin nur äuſserst langsam. Gleich verhält sich der fluorreiche Humit gegenüber dem fast unzersetzbaren Olivin; der Turmalin und Axinit gegenüber dem Beryll. Bei anderen Mineralien ist es jedenfalls das Konstitutionsw., welches die schnelle Auflsg. und Zerlegung herbeiführt, so bei den Glimmern, der Skapolithgruppe (hier zugleich auch das Cl), den Epidoten und Vesuvian, während Feldspäte, Amphibol und Granatmineralien nur ganz allmählich oder gar nicht zerlegt werden. Es ist so die Möglichkeit gegeben, im kleinen Splitter einen Skapolith vom Feldspat, einen Epidot von Augit oder Hornblende, Vesuvian von Granat, Turmalin von Beryll zu unterscheiden. Gewisse wasserreiche Silikate, wie diejenigen der Serpentingruppe, geben unter Aufbrausen ihr W. schnell ab, lösen sich aber selbst in der Phosphorsalzperle dann nur langsam auf. Auf Grund dieser Erscheinung wird der Schluſs nahe gelegt, daſs das W. hier lediglich als Krystallw. vorhanden sei. Von diesem Gesichtspunkte aus muſs das Verhalten des blätterigen Talk, der sich unter Aufbrausen leicht mit Hinterlassen von Kieselflocken löst, und des nur äuſserst langsam ein Kieselskelett bildenden Speksteines, den man als aus dichte Varietät des Talkes auffaſst, sehr auffällig erscheinen. Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen krystallisiertem Kämmererit und dichtem Rhodochrom, dem blätterigen Pyrophyllit und dichtem Agalmatolith. Man möchte demnach wohl annehmen, daſs z. B. Talk und Speckstein zwei verschiedene Spezies darstellen, ersterer das W. als Konstitutionsw., letzterer als Krystallw. enthaltend. Die Verschiedenheit des Aggregatzustandes kann das geschilderte Verhalten nicht begründen, denn dichter Epidot oder Datolith verhalten sich in der Phosphorsalzperle genau wie krystallisierter. (SBayr. 1889. 8—11. [5/1.*].) SAUER.

D. B. Dott, *Über Methylorange.* Bei Anwendung von Methylorange als Indikator hat Vf. verschiedene Resultate erhalten, je nachdem er den Farbstoff in mehr oder minder reiner Form anwandte; die im Handel vorkommenden Präparate sind häufig unrein, und aus diesem Grunde rät Vf., zu dem altbewährten Lackmus zurückzukehren. (PTr. [3.] **982**. 849.) BODLÄNDER.

Alfred H. Allen, *Methylorange und andere Indikatoren.* Gegenüber den Ausführungen von DOTT (s. vorstehendes Referat) erinnert Vf. daran, daſs jeder der drei Indikatoren, Methylorange, Phenolphtaleïn und Lackmus seine bestimmte Verwendung habe, in welcher er durch einen anderen Indikator nicht ersetzt werden kann. Wenn Methylorange unrein sei, so muſs man es eben reinigen (durch Fällung der h. konz. Lsg. mit HCl und Auflösen des gewaschenen Nd. in NH_3), nicht ohne weiteres als Indikator verwerfen. Ein Hauptvorzug des Methylorange ist, daſs CO_2, H_2S, CNH und

andere schwache Säuren nicht auf dasselbe einwirken. Vf. reproduziert die von R. T. Thomson (LChS. **6**. 198.) gegebene Tabelle über das Verhalten der drei Indikatoren gegen verschiedene Säuren. Die Zahlen geben die durch Natrium oder Kalium ersetzten Atome H jeder Säure an, wenn der Indikator neutrale Rk. anzeigt. Wo keine Zahlen angegeben sind, ist die Endrk. unsicher.

Säuren.	Methylorange Kälte	Phenolphtaleïn		Lackmus	
		Kälte	Wärme	Kälte	Wärme
Schwefelsäure	2	2	2	2	2
Salzsäure	1	1	1	1	1
Salpetersäure	1	1	1	1	1
Thioschwefelsäure . . .	2	2	2	2	2
Kohlensäure	0	1 (verd.)	0	—	0
Schweflige Säure . . .	1	2	—	—	—
Schwefelwasserstoff . . .	0	1 (verd.)	0	—	0
Phosphorsäure	1	2	—	—	—
Arsensäure	1	2	—	—	—
Arsenige Säure	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure	Indikator zers.	1	—	1	—
Kieselsäure (SiO_4H_4) . .	0	—	—	0	0
Borsäure	0	—	—	—	—
Chromsäure	1	2	2	—	—
Oxalsäure	—	2	2	1	2
Essigsäure	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure	—	1	—	1 (nahezu)	—
Bernsteinsäure	—	2	—	2 (nahezu)	—
Milchsäure	—	1	—	1	—
Weinsäure	—	2	—	2	—
Citronensäure	—	3	—	—	—

(PTr. [3.] **985**. 902—905.) Bodländer.

Charles A. Kohn und **J. Woodgate**, *Die Anwendung der Elektrolyse für die quantitative Analyse.* Die Vff. schliefsen sich im allgemeinen an die Methode von Classen (**88**. 557.) an. Als Stromquelle verwenden sie eine Batterie von 20 Akkumulatoren, von denen jeder aus 5 positiven und 6 negativen Platten besteht. Die elektromotorische Kraft jeder Zelle war 2 Volts, der innere Widerstand sehr klein. Drei Zellen entwickeln 10—12 ccm Knallgas in der Minute und genügen für eine Bestimmung; für jede weitere in den Strom eingeschaltete Lsg. müssen zwei Zellen zugefügt weeden. Die Ladung erfolgt durch eine Dynamomaschine. Bei Anwendung von 5 Zellen, deren Strom immer gleichzeitig durch 2 Lsgg. geht, können 35—40 Analysen mit derselben Ladung gemacht werden. Die Versuchsanordnung ist die in der Figur angegebene; als Kathode dient eine Platinschale, als Anode ein Platinblech. Das gefällte Metall wird 2—3 mal mit W., dann zweimal mit abs. A. gewaschen und im Dampfbade getrocknet. Die positive Elektrode soll etwa 1 Zoll vom Boden der Schale entfernt sein.

Antimon wird aus der Lsg. des Sulfosalzes ausgeschieden; ist die durch Behandlung von Antimonsulfid mit einer konz. Lsg. von möglichst polysulfidfreiem Kalium- oder Natriumsulfid D. 1,22 hergestellte Lsg. noch gelb gefärbt, so wird sie durch mäfsige Erwärmung mit Wasserstoffhyperoxyd entfärbt. Das durch einen Strom von 1,5—2 ccm Knallgas in der Minute ausgeschiedene Metall ist von dunkelgrauer Farbe und haftet fest an der Schale. Durch den Strom können in 10—12 Stunden bis 0,29 Antimon gefällt werden. *Zinn* wird aus der Lsg. des Kalium- oder Natriumsulfostannats nicht ausgeschieden, wohl aber aus der des Ammoniumsalzes durch einen

Strom von 10 ccm. Da bei dieser Bestimmungsart sich ein Gemenge übelriechender Gase entwickelt (H_2S, SO_2 etc.), so ist es besser, das Zinn aus der Lsg. des Zinn-Ammoniumoxalates auszuscheiden. Um Zinn und Antimon zu trennen, löst man das Gemisch der Sulfide in Natrium- oder Kaliumsulfid, oxydiert mit H_2O_2, fügt eine Lsg. von 1 g Natriumhydroxyd zu und scheidet das Antimon elektrolytisch aus. Man muſs suchen, möglichst konz. Lsgg. zu erhalten. Man filtriert nach der Ausscheidung des Antimons vom S, scheidet durch Zusatz von verd. H_2SO_4 das Zinnsulfid ab, filtriert es ab, glüht und wägt es. Die Methode liefert gute Resultate bei sorgfältiger Ausführung. Ist *Arsen* zugegen, so l. man das Gemisch der Sulfide durch Behandlung mit Kaliumchlorat und HCl und entfernt das Arsen nach der Destillationsmethode von FISCHER.

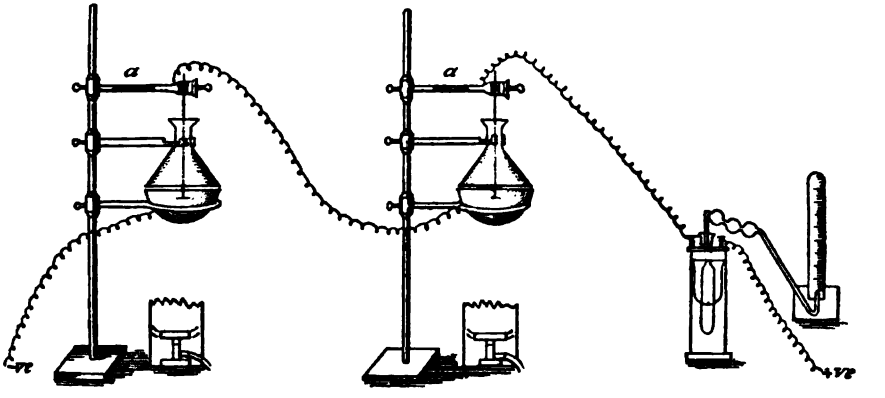


Fig. 10.

Für die Bestimmung von *Eisen* und seine Trennung vom *Mangan* verwenden Vff. die Methoden von CLASSEN mit gutem Erfolge. Im letzteren Falle wird durch die Ggw. von Calcium die Trennung erschwert. Zur Trennung von Eisen von *Thonerde* wird die heiſse Lsg. der Salze nach Zufügung von Kalium- und Ammoniumoxalat durch einen Strom von 10—12 ccm elektrolysiert; es scheidet sich nur das Eisen metallisch aus und kann nach dem Trocknen gewogen werden; die Thonerde wird aus der Lsg. mit NH_3 gefällt, nachdem man das gebildete Kalium- und Ammoniumdicarbonat durch Kochen zerstört hat. Bei der Trennung des Eisens vom *Chrom* elektrolysiert man die mit Kalium- und Ammoniumoxalat versetzte Lsg., gieſst nach der Ausscheidung des Eisens von diesem sogleich ab und beendet die Zerstörung der Alkalioxalate, die nötig ist, um das Chromoxyd durch NH_3 vollständig zu fällen, in einer zweiten Schale. Würde man in derselben Schale nach Ausscheidung des Eisens die Oxalate durch den Strom zerstören, so würde einerseits etwas Eisen durch das Alkalichromat wieder oxydiert werden, andererseits würden sich Flocken von Cr_2O_3 fest an das Eisen ansetzen. Nach Zerstörung der Oxalate fällt man das Cr_2O_3 durch NH_3. Kobalt und Nickel werden aus der Lsg. des Doppelsalzes mit Ammoniumoxalat oder mit Ammoniumsulfat ausgeschieden; die Verss. zur Trennung beider durch Überführung des Nickels in das Doppelcyanid mit Cyankalium und des Kobalts in das Kobaltcyanid sind noch nicht abgeschlossen. Die Bestimmung des *Zinks* auf elektrolytischem Wege unterliegt mancherlei Schwierigkeiten; namentlich ist hervorzuheben, daſs das Zink die Platinschale angreift, und daſs es zuweilen in einer schwammigen Form ausgeschieden wird, in der es sich schwer auswaschen läſst. Zur Trennung des Zinks vom Eisen ist die von CLASSEN angegebene Elektrolyse der Lsg.

der Doppeloxalate nur bei einem Gehalt von höchstens 1 Zink auf 3 Eisen anwendbar. Um auch bei höherem Zinkgehalt die Methode durchführen zu können, behandeln Vff. die Lsg. von Zink und Eisenoxydsalzen mit NH_3 im Überschufs, wodurch alles Eisen und nur wenig Zink gefällt wird. Die Fällung wird in Säure gelöst, der Überschufs der letzteren durch Abdampfen entfernt, und die Lsg. wird nach Zufügung von Kalium- und Ammoniumoxalat elektrolysiert. Die ausgeschiedenen und gewogenen Metalle werden in Säure gelöst, und das Eisen wird, nachdem es durch Zinnchlorür reduziert wurde, durch Titrierung mit Kaliumdichromat bestimmt. (JSI. **8**. 256—63 Liverpool Sect. [3/4.*].) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Zur Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden und in analogen Fällen.* Bei der Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden kommt es oft auf Schnelligkeit an, und empfehlen sich für den Fabrikanten mafsanalytische Methoden. Nach PELOUZE erhitzt man die Substanz mit Soda und $KClO_3$, bestimmt nach beendigter Oxydation die nicht in Rk. getretene Sodamenge und berechnet die verbrauchte Menge auf Schwefel. Auch für frischen Pyrit ist die Methode entgegen einem Vorschlage von PELOUZE, wie schon früher wiederholt nachgewiesen, nicht brauchbar. Nach KOLB werden 5—10 g Abbrände mit 50 g Kupferoxyd und 5 g Na_2CO_3 15 Minuten in einer Eisenschale zur Rotglut erhitzt, mit W. ausgelaugt und titriert. Die Rk. verläuft im Gegensatz zu der von PELOUZE ruhig, doch kann bei zu langem Erhitzen infolge von Silikatbildung etwas zu viel Carbonat verbraucht werden, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. J. WATSON erhitzt 2—3 g Abbrände mit 1—2 g $NaHCO_3$ von bekannter Alkalinität im Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel 5—10 Minuten mit kleiner Bunsenflamme, rührt um, erhitzt dann 15 Minuten stärker filtriert nach dem Digerieren mit h. W., wäschst den Rückstand vollständig aus und titriert mit HCl und Methylorange.

Aus den mitgeteilten Resultaten, die nach verschiedenen Materialien nach diesen und der Königswasser, bez. Na_2CO_3 und $NaNO_3$-Methode erhalten wurden, geht hervor, dafs die WATSON'sche Methode, die auch wegen der geringen Menge der in Verwendung kommenden Substanz und der porösen Beschaffenheit des Glühprod. sich am meisten empfiehlt, die einzig genaue Methode ist. (ZAng. **89**. 239—40.) FRIEDHEIM.

P. Jannasch und **Th. W. Richards**, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* Bekanntlich erhält man bei Fällung der Schwefelsäure mittels Chlorbarium bei Ggw. von Eisen stets ein mehr oder weniger durch Eisenoxyd verunreinigtes Bariumsulfat, und hat schon FRESENIUS zur Analyse des Pyrits ein Schmelzen desselben mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat vorgeschlagen, wobei nach Behandlung der Schmelze mit W. im Filtrat die Schwefelsäure ausgefällt wird. LUNGE gab dagegen dem Verfahren auf nassem Wege den Vorzug, nämlich Lösen des Minerals in konz. Salpetersalzsäure, Entfernung der dem Bariumsulfat anhängenden Verunreinigungen durch nachträgliche Behandlung mit Salzsäure. Vf. fällte einerseits bei Ggw. von reinen Eisenoxydulsalzen, andererseits von Eisenchlorid, in anderen Fällen wurden genaue Konzentrationsverhältnisse eingehalten u. s. w., immer wurde hierbei zu wenig Schwefel gefunden, obwohl das Bariumsulfat stets noch beträchtliche Mengen Eisenoxyd enthielt. Der Grund hierfür fand sich darin, dafs der bei 250° bis zu konstantem Gewicht getrocknete Nd. bei weiterem Erhitzen zunächst etwas Wasserdämpfe entwickelt, so dafs wahrscheinlich eine Doppelverb. von Bariumferrisulfat vorliegt, die beim Erhitzen zunächst Konstitutionsw. abgiebt und sich dann unter Entweichen von Schwefelsäure zers., wobei Bariumsulfat und Eisenoxyd zurückbleiben. Demnach erfordert eine exakte Analyse von Eisenvitriol, Normalsalz u. s. w. eine Schmelzung der im Platintiegel getrockneten Substanz mit der 4—6fachen Menge Natrium- oder Kaliumcarbonat, Auslaugung der Schmelze mit W. und Bestimmung der Schwefelsäure in dem Eisenfiltrat. Bezüglich des

Pyrits ist oben erwähnte FRESENIUS'sche Methode die beste. (Jpr. **39**. 321—34. 25/4. Göttingen. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Aubin und **L. Alla**, *Über die Bestimmung des organischen Stickstoffs nach Kjeldahl.* Vff. wenden sich gegen die Einwürfe, die L'HÔTE (**89**. I. 704) gegen das genannte Verfahren erhoben hat, setzen dessen Vorteile der Natronkalkmethode gegenüber auseinander und meinen schliefslich, dafs die allgemeine Anwendung des KJELDAHL'schen Verfahrens auf den Versuchsstationen aller Länder, die doch sicher nicht ohne vorherige genaue Prüfung erfolgt sei, den besten Beweis für die Nichtigkeit der Einwürfe von L'HÔTE sei. (Cr. **108**. 960—61. 7/5.*].) SACHSSE.

Bailhache, *Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Ferrosulfat.* Vf. wendet das genannte Salz, stark mit Schwefelsäure angesäuert, statt des üblichen Chlorürs an, namentlich weil die schwefelsaure Lsg. des Sulfats bei höherer Temperatur sd., u. man deshalb das Stickstoffdioxyd schneller und besser austreiben kann. Das nicht oxydierte Eisen wird mit Kaliumchromat zurücktitriert, die Luft zum Anfang und das Stickstoffdioxyd zu Ende des Versuchs wird durch Zusatz einer Lsg. von Natriumdicarbonat ausgetrieben. Man hat folgende Fll. nötig: 1. Eine titrierte Lsg. von 100 g $FeO.SO_3.7HO$ im Liter mit 75 ccm Schwefelsäure angesäuert. 2. Eine Lsg. von 17,85 g Kaliumdichromat im Liter. 3. Eine in der Kälte gesättigte Lsg. von Na-Dicarbonat. Man bringt in einem 250 ccm fassenden Ballon 50 ccm der titrierten Sulfatlsg. und 25 ccm Schwefelsäure und setzt dann den Stopfen auf den Ballon. Ersterer ist durch ein mit einem Glashahn versehenes Trichterrohr und ein zweites fein ausgezogenes Glasrohr durchbohrt, aus welchem die Gase entweichen. Durch das Trichterrohr läfst man die Carbonatlsg. und dann die zu bestimmende Nitratlsg. einfliefsen. Nachdem die NO_3-Entwickelung aufgehört hat, und die braune Farbe der Fl. verschwunden ist, wäscht man das Trichterrohr mit 25 ccm Cabonatlsg. nach, die man ebenfalls in den Ballon einfliefsen läfst, und titriert schliefslich den Inhalt mit dem Dichromat zurück. (Cr. **108**. 1122—23. [27/5.*].) SACHSSE.

K. Preis, *Über die Bestimmung von Phosphorsäure bei Gegenwart von Kieselsäure.* ISBERT und STUTZER (ZA. **26**. 583) fanden, dafs man bei der Molybdänmethode Kieselsäure nicht zu entfernen braucht, sofern man statt einer Lsg. von Ammoniumnitrat oder Ammoniummolybdänat bloſses W. zum Auswaschen nimmt. Vf. liefs eine Reihe von Kontrollverss. anstellen, welche obige Angabe bestätigen. Doch wird aufmerksam gemacht, dafs während des Auswaschens häufig die Fl. trüb durchs Filter geht, daher dicke oder doppelte Filter anzuwenden seien. (LCh. **13**. 153—54. März. Prag. Anal. Lab. d. böhm.-techn. Hochsch.) JANEČEK.

Jul. Stoklasa, *Über die Bestimmung von Phosphorsäure mineralischen Ursprungs.* Der Gehalt an Fluor, wie er von verschiedenen Seiten für rezente Knochen angegeben wird, ist entschieden zu hoch. Fein gepulvert geben sie nach LORENZ's Methode gar keine, gebrannt eine sehr schwache Rk. Alle fossilen Knochen hingegen, besonders aber jene aus der tertiären Formation und älteren Alluvien, enthalten bedeutendere Mengen von Fluor und Eisen. Es besteht thatsächlich eine Beziehung zwischen den beiden Elementen und wird Ähnliches auch bei mineralischen Phosphaten beobachtet. Im Lehmboden, Torf u. dgl. zirkulieren gewifs neben Eisenlsgg. auch alk. Fluoride, welche vom Knochen aufgenommen werden. Dafür sprechen Analysen alter Erdknochen und solcher von Heidengräbern. Vf. fand in der Trockensubstanz der Knochen von Elephas primigenius zweier Fundorte 3,54 u. 4,36% Fe_2O_3 neben 2,08 und 2,98% F, in Urnenknochen von Bukačov 2,16% Fe_2O_3 und 1,06% F. Auf der Insel „Festigos" im älteren Alluvium gefundene Knochen, die zur Fabrikation konz. Dünger verwendet werden, enthalten, auf die Trockensubstanz berechnet, 2,42% Fe_2O_3, 1,58% F, 80,04% $Ca_3(PO_4)_2$. Bei der Verarbeitung dieses

Rohmaterials auf Superphosphate durch Vf. wurde die berechnete Menge H_2SO_4 genommen, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 5H_2SO_4 + H_2O = 5CaSO_4 + 2H_3PO_4 + CaH_4(PO_4)_2.H_2O.$$

Nur für Knochenmehl wurde weniger Säure genommen, um ein trockenes Prod. zu erhalten. Die Unters. der Prodd. gab folgende Resultate:

	Lösliche P_2O_5	Gesamt-P_2O_5	F-Reaktion nach Lorenz
1. Superphosphat aus rezenten reinen Schenkelknochen	12,4%	13,5%	—
2. aus entleimtem Knochenmehl	19,5%	20,1%	—
3. aus Spodiumabfall	18,3%	18,6%	—
4. aus gebrannten Knochen	19,4%	19,9%	sehr schwach
5. aus Knochen von älteren Alluvien	17,5%	18,5%	sehr entschieden.

Schon diese Resultate zeigen, daſs Lorenz's Methode des Nachweises mineralischer neben animalischer Phosphorsäure im Kunstdünger (**88**. 1039) nicht verläſslich ist. Von mineralischen Phosphaten war in Österreich das russische Phosphat (Podolien) das meist angewandte. Es enthält nach Vf.: H_2O 0,94, org. Stoffe 1,54, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 2,71, P_2O_5 34,52, F 3,07%. Lorenz hat wahrscheinlich mit diesem Phosphate seine Verss. angestellt u. es ist ihm entgangen, daſs eine ganze Reihe von Phosphaten existieren, die sehr wenig Fluor enthalten, oder wo es durch Chlor vertreten ist; so das Bordeauxphosphat, das von der Soc. anon des prod. chim. agric. à Bordeaux et Paris auf Superphosphat verarbeitet wird; ferner das für konz. Dünger und präzipitiertes Phosphat stark angewandte Phosphat der Kreideformation von Monse; das in Belgien viel verbreitete „Ciplyphosphat", das Curaçaophosphat, der Apatit von Bamble bei Christiania etc. (LCh. **13**. 32—37. Nov.) Janeček.

Ed. Polenske, *Über eine schnell auszuführende quantitative Bestimmung des Arsens*. Das Verfahren beruht auf der Wägung des im Marsh'schen Apparate erzeugten Arsenspiegels. Um das gesamte Arsen in das Glasrohr überzuführen, muſs die Entwickelungsflasche, die ca. 250 ccm faſst und etwa viermal so hoch als dick ist, mit 80—100 g arsenfreiem Zink gefüllt werden. Die das Arsen in Lsg. enthaltende Fl. muſs in 100 ccm annähernd 20 ccm konz. H_2SO_4 enthalten und nicht mehr als 4—5 mg Arsen. Diese Lsg. darf nur tropfenweis durch eine Bürette, etwa $^1/_2$—1 ccm in der Minute, zugesetzt werden. In der Lsg. dürfen sich keine die lebhafte Wasserstoffentwickelung hemmenden Substanzen befinden, und die Gasentwickelung muſs möglichst gleichmäſsig und von solcher Geschwindigkeit sein, daſs man die durch eine Silbernitratlsg. (s. u.) passierenden Gasblasen noch eben zählen kann. — Unter diesen Umständen wird die Abscheidung von Arsen in der Entwickelungsflasche vermieden. Ggw. von Metallsalzen oder gröſserer Mengen organischer Substanzen beeinträchtigt die Wasserstoffentwickelung und verhindert die vollständige Überführung der Arsenverb. in Arsenwasserstoff. Das Entwickelungsgefäſs ist mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen versehen; letzteres trägt ein 30 cm über den Stoffen herausragendes und unten kurz U-förmig gebogenes Trichterrohr und ein Entwickelungsrohr. Dahinter kommt eine kleine Wasserflasche mit 5%iger Bleinitratlsg. zur Zers. von etwa gebildetem H_2S, darauf ein zur einen Hälfte mit $CaCl_2$, zur anderen mit Ätzkali gefülltes U-Rohr und schlieſslich das zum Glühen bestimmte Glasrohr (Fig. 1) aus schwer schmelzbarem Glase, in welches der Gasstrom bei 1 eintritt. Das Ende 8 ist mit einem Glasröhrchen verbunden, welches in ein mit etwa 1%iger Silbernitratlsg. versehenes Reagensglas taucht. Das starkwandige Glührohr hat an den verengten Stellen einen Durchmesser von $1^1/_2$—2, an den erweiterten von 10—12 mm. Die Verbb. der einzelnen Teile werden durch Kautschukschläuche bewirkt.

Man ätzt das Zink im Cylinder mit ca. 5 ccm konz. H_2SO_4 an, fügt 20 ccm W. hinzu und verdrängt in etwa 15 Minuten den Sauerstoff aus dem Apparat. Man glüht nunmehr die Röhre durch 3 Bunsenflammen, von denen 2 zwischen 4 und 5, eine zwischen 6 und 7 angebracht sind. Man glüht $^1/_2$ Stunde zur Prüfung der Reagenzien, wobei, wenn die Gasentwickelung zu schwach wird, etwas 20%ige H_2SO_4 zugefügt wird. Hat sich in $^1/_2$ Stunde kein Spiegel gezeigt, so sind die Reagenzien genügend rein. Man läßt nun von der zu untersuchenden Fl. den vierten Teil — 25 ccm — tropfenweise aus dem Füllungsrohr in das Entwickelungsgefäß fließen. Tritt hinter *e* kein Spiegel auf, so ist kein Arsen vorhanden. Enthält die Lsg. zuviel Arsen, so wird die Silbernitratlsg. reduziert; in diesem Falle führt man die Untersuchung trotzdem zu Ende, indem man das Einfallen der Tropfen noch langsamer vor sich gehen läßt, wägt nach den weiter unten folgenden Vorschriften das Arsen und wiederholt den Versuch mit einem anderen Teil der zu untersuchenden Lsg., die man entsprechend den Ergebnissen der vorläufigen Bestimmung durch H_2SO_4 (1 Raumteil konz. Säure auf 4 Raumteile W.) verd., bis nur noch 4—5 mg in 100 ccm enthalten sind. Ist die Arsenwasserstoffentwickelung im ersten oder zweiten Versuch regelmäßig erfolgt, so fügt man allmählich in derselben Weise den ganzen Rest der Fl. zu, spült mit verd. H_2SO_4 nach und hat dann nach Verlauf von 2—$2^1/_2$ Stunden

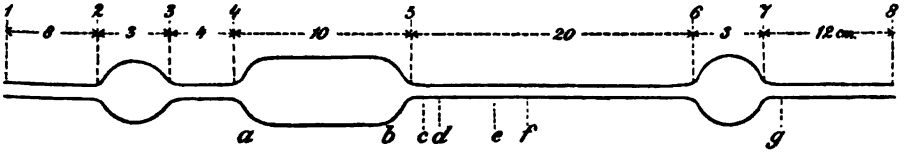


Fig. 11.

den gesamten Arsengehalt hinter *c* und einen kleinen Spiegel hinter *g*. Man entfernt nun die übrigen Flammen und erhitzt mit einer zwischen 2 und 3; wenn die Arsenentwickelung noch nicht beendet sein sollte, zeigt sich hinter 3 ein Spiegel, den man dann durch Erhitzen bis *d* treibt; man erhitzt weiter wie früher und wiederholt die Prüfung, bis hinter 3 kein Spiegel mehr auftritt. Man entfernt nun alle Flammen und die Silberlsg., verbindet das Glasrohr in umgekehrter Richtung also bei 8 mit der U-Röhre und treibt bei fortdauernder Wasserstoffentwickelung das Arsen aus der ganzen Röhre durch Erwärmen nach *e*. Nach dem Erkalten bricht man das Röhrchen *e—f* vorsichtig heraus, so daß weder Glassplitter in dasselbe gelangen, noch Arsenfitterchen herausfallen können, wägt das Röhrchen samt Inhalt, löst dann das Arsen in konz. HNO_3 durch Erwärmen, spült ab, trocknet und wägt das Röhrchen zurück; die Differenz ergiebt die Menge des metallischen Arsens, und man kann sie, da das Röhrchen nur etwa 1 g wiegt, auf $^1/_{10}$ mg genau bestimmen. In der Lsg. des Arsens in Salpetersäure kann man nach vollendeter Oxydation durch etwas rauchende HNO_3 und Versetzen mit NH_3 und Magnesiamixtur die arsensaure Ammoniakmagnesia fällen und ihre Ggw. durch die Silbernitratreaktion bestätigen. Zu bemerken ist noch, daß man gegen Schluß des Versuches die Krystallisation von Zinksulfat im Entwickelungsgefäß, welche die Wasserstoffentwickelung hindern würde, durch Einstellen des Gefäßes in h. W. hindern kann. (AGes. 5. 357—63; PZtg. 34. 299—300.) BODLÄNDER.

O. Koehler, *Quantitative Trennung von Arsen und Antimon.* Antimon wird aus einer stark salzsauren Lsg. durch H_2S nicht gefällt, wohl aber sämtliches Arsen. Man setzt zu einem Volum der konz. Lsg. der Chloride mindestens 2 Teile konz. HCl, erwärmt bis nahe zum Sieden und leitet H_2S ein, bis dasselbe nach dem Umschütteln noch deutlich vorwaltet; man filtriert durch ein mit HCl angefeuchtetes

Filter, wäscht mit verd. HCl (1 : 3) aus und wägt das Arsen nach Überführung des Nd. durch Brom in Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia. Die Beleganalysen ergaben Mengen Arsen, die um $^1/_2$—6% kleiner waren als die angewandten. (Ar. [3] **27**. 406—9. Jena. Lab. von Reichardt.) BODLÄNDER.

F. Kobbe, *Über Lithiumsulfat und die Prüfung von Lithiumcarbonat.* Neutrales Lithiumsulfat ist in abs. A., entgegen der allgemeinen Annahme, unl. Ein saures Lithiumsulfat existiert nach den Versuchen des Vf. nicht. Zur Prüfung des offiziellen Li_2CO_3 schlägt derselbe vor: „0,5 g Li_2CO_3 werden in 10 g verd. H_2SO_4 gelöst. Diese Lsg. muſs auf Zusatz von 20 ccm A. klar bleiben." Ein Gehalt von 3—4% K_2CO_3 und 0,5% $CaCO_3$ verursacht deutliche Trübung; Na soll durch Flammenfärbung nachgewiesen werden. Eine Überführung der Carbonate in Chloride und Trennung mit A. ist unbequem. (PZtg. **34**. [18/5.] 312—13.) FRIEDHEIM.

Ch. W. Marsh, *Reduktion des Bariumsulfats beim Glühen desselben mit dem Filter.* Hierbei wird, wie Vf. zeigt, ein nicht unbeträchtlicher Teil des $BaSO_4$ zu BaS reduziert, und zwar im bedeckten Tiegel etwa doppelt soviel, als im offenen. Um diesen Fehler zu vermeiden, wird man daher den Glührückstand nochmals mit H_2SO_4 befeuchten und glühen müssen. (ZACh. **3**; ChZ. **13**. 170.) ARENDT.

F. Beilstein und **Th. Grosset**. *Über die Analyse der schwefelsauren Thonerde.* Die Vff. finden die bisher zur Analyse der schwefelsauren Thonerde angewendeten Verfahren wenig genau und empfehlen das folgende: 1—2 g Substanz werden in 5 ccm W. gelöst, mit 5 ccm einer kalt gesättigten neutralen Lsg. von schwefelsaurem Ammoniak versetzt u. nach $^1/_4$stündigem Stehen, wobei man häufig umzurühren hat, mit 50 ccm A. von 95% gefällt. Nach dem Filtrieren wäscht man mit 50 ccm A. von 95% nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und titriert den in W. gelösten Rückstand mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge und Lackmus. — Es fällt hierbei alle neutrale schwefelsaure Thonerde als Ammoniakalaun nieder, während die gesamte freie Schwefelsäure in Lsg. bleibt. (Melanges phys. et chim. de Bull. Pet. **13**. 42—47. Sep.-Abdr.) FRIEDHEIM.

A. Chenevier, *Untersuchung des „Berlinergrüns".* Diese aus einem Gemenge von Berlinerblau und Bleichromat bestehende viel verwendete Farbe wird durch Zusatz von Blei- oder Kalksulfat, Ocker, Thon etc. verfälscht. Um die beiden wesentlichen Bestandteile schnell zu bestimmen, empfiehlt der Vf., folgenden Weg einzuschlagen: Zur Bestimmung des Gehaltes an $PbCrO_4$ wird die Substanz mit HCl und KJ im verschlossenen Gefäſs digeriert, das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ in der Weise titriert, daſs man nach Zusatz je eines Kubikzentimeters desselben einen Tropfen der Fl. auf ein blankes Kupferblech bringt, auf dem solange als noch freies Jod vorhanden ist, ein weiſser Fleck entsteht. Falls mehr Zeit vorhanden ist, kann man die Zersetzung in einem graduierten Gefäſse vornehmen (2,16 g Substanz), den N. von Berlinerblau sich absetzen lassen, zur Marke auffüllen und einen aliquoten Teil unter Stärkezusatz titrieren. — Zur Ermittelung des Gehaltes an Berlinerblau werden 4 g Substanz mit 100 ccm W. u. 5 ccm HCl angerieben u. mit 3—4 g Eisenoxydulsulfat, in 20 ccm W. gelöst, versetzt; nach 5—10 Minuten währendem Digerieren, wodurch das Chromat reduziert wird, werden mittels eines Überschusses von NaOH im 200 ccm-Kolben unter Kochen die Oxyde gefällt und das Blau zersetzt. Nach dem Erkalten und dem Auffüllen zur Marke säuert man einen aliquoten Teil mit H_2SO_4 an und titriert nach MOHR mit Kaliumpermanganat. Der durch etwaige Anwesenheit von TURNBULL's Blau bewirkte Fehler ist gering. (Msc. [4.] **3**. 526—27.) FRDH.

C. Reinhardt, *Natriumhypophosphit und die Bestimmung des Chroms und des Kupfers in Eisen und Stahl.* Natriumhypophosphit (Lsg. von 200 g NaH_2PO_2 in 400 ccm W.) ist als Reduktionsmittel der SO_2 oder deren Salzen vorzuziehen, weil es selbst nach kurzem Erhitzen Fl_2Cl_6 in konz. Lsg. bei starkem Säureüberschuſs redu-

ziert und mit Schwefelwasserstoff keine Abscheidung von Schwefel giebt, also ein Überschufs desselben vorhanden sein kann. Zur *Chrombestimmung* in Eisen u. Stahl werden 10 g Bohrspäne (Graueisen, Stahl) oder Pulver (Thomas-, Puddel-, Spiegeleisen, Ferromangan) in mit Uhrglas bedecktem Becherglase von 500 ccm Kapazität, mit 100 ccm HCl erst in der Kälte, dann in der Siedehitze auf Eisen- oder Asbestplatte behandelt, nach dem Abkühlen $KClO_3$ hinzugesetzt, bis zum Verschwinden der Rk. erwärmt, auf die Hälfte eingedampft, nach dem Verdünnen in einen $^3/_4$ l fassenden ERLENMEYER'schen Kolben filtriert, der vollständig auf das Filter gebrachte Rückstand einige Male mit verd. HCl (1 Tl. HCl von 1,19 D. u. 4 Tle. W.), dann mit heifsem W. vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wird in der Siedehitze mit 10—20 ccm der Natriumhypophosphitlsg. reduziert, bis die Lsg. farblos oder bei stärkerem Chromgehalt grün aussieht, und in die heifse Fl. Zinkoxydmilch im Überschufs eingetragen, wodurch Chromoxyd gefällt wird, während Eisen- und Manganchlorür in Lsg. bleiben. Der abfiltrierte und ausgewaschene N. wird auf dem Filter in HCl gelöst, etwas Reduktionsmittel zugesetzt, die Fällung wiederholt, nach dem Lösen des Ndd. mittels NH_3 Chromoxydhydrat vom Zink getrennt, auch diese Fällung wiederholt und das geglühte Chomoxyd zusammen mit dem bei der Auflösung des Rohmateriales in HCl verbleibenden Rest im Platintiegel mit 8 g eines Gemisches von 4 Tln. NaCl, 1 Tl. Na_2CO_3, 1 Tl. $KClO_3$ aufgeschlossen. Die in W. gelöste Schmelze wird mit A. zur Abscheidung des Mn versetzt, nach der Filtration desselben SiO_2 durch HCl unter Zusatz von SO_2 oder $NaHSO_3$ abgeschieden u. aus dem Filtrat derselben das Chromoxyd durch NH_3 gefällt.

Zur *Bestimmung des Kupfers in Eisen und Stahl* dient dasselbe Auflösungsverfahren mit 10 g Material; der Rückstand wird vernachlässigt, das Filtrat mit $Na_2H_2PO_2$ reduziert, mit H_2S bis zum starken Vorwalten des Gases gefällt, der gut abgesetzte Nd. filtriert, 12 mal mit heifsem W. ausgewaschen, und nach demschnellen Trocknen im Porzellantiegel, der in einen gröfseren Platintiegel gestellt wird, durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt. Will man die nicht in Betracht kommenden Spuren Fe aus dem Nd. entfernen, so wiederholt man nach Oxydation mit $KClO_3$ und HCl Reduktion und Fällung durch H_2S. Beim Auflösen des Thomaseisens in verd. HCl bleibt sämtliches Cu im Nd.: in diesem Falle mufs der ausgewaschene Rückstand mit HCl u. $KClO_3$ in Lsg. gebracht werden. (St. **9**. 404—5. Hütte Vulkan. Duisburg.) FRDH.

T. W. Hogg, *Über den Einfluſs des Kupfers auf die Bestimmung des Eisens in Eisenlegierungen.* Bei der Bestimmung des Eisens nach dem Lösen der betr. Untersuchungssubstanz in Salzsäure durch Oxydation mittels Kaliumbichromats beeinfufst die Ggw. von Cu, die Genauigkeit des Resultats; dasselbe bleibt beim Behandeln mit HCl ungelöst und reduziert dann die durch den Zusatz des $K_2Cr_2O_7$ gebildete $FlCl_3$-Lsg. wieder zu — Chlorür, so dafs die Resultate zu hoch ausfallen. Dafs auch die beim Lösen zurückbleibenden Kohlenstoffverbb. in ähnlicher Weise schädlich einwirken, hat RILEY schon früher gezeigt. Vf. schlägt vor, nach dem Lösen in HCl, mittels $KClO_3$ zu oxydieren, das Chlor auszutreiben, dann mit Na_2SO_3 zu reduzieren und nach dem Wegkochen der überschüssigen SO_2 wie üblich zu titrieren. Durch die Oxydation geht Cu in Lsg., die C-Verbb. werden zerstört. (ChN. **59**. 207. [3/5.] Stahlwerke Newburn. Newcastle.) FRIEDHEIM.

Edmund Jensch, *Zur Bestimmung des Zinks in manganhaltigem Flugstaube.* Wenn Flugstaub manganhaltig ist, läfst sich nach dem Ausfällen des Eisens und Aluminiums mittels Ammoniak das Zink infolge des in Lsg. gebliebenen Mangans nicht genau durch Titration mit Schwefelalkali ermitteln. Auch durch längeres Stehenlassen der ammoniakalischen Fl. an der Luft scheidet sich das Mangan nicht vollständig ab, wohl aber gelingt dies durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd beim Fällen des Eisens etc., was vom Vf. behufs Gewinnung richtiger Resultate empfohlen wird. (ChZ. **13**. 465. [10/3.] 726—27. [5/6.].) FRIEDHEIM.

H. Baubigny, *Trennung von Kobalt und Nickel nach der Nitritmethode.* (An. [5.] 103—13. — C. **108**. 1630.) ARENDT.

Merget, *Nachweis von Quecksilber in tierischen Sekreten.* Die Methode umfaſst drei Operationen: 1. Behandlung der Substanz mit Salpetersäure; 2. Fällung des Hg durch Cu und 3. Nachweis des Metalles durch seine Wirk. auf empfindliches, mit ammoniakalischer Höllensteinlsg. imprägniertes Papier. Man kocht die zu untersuchende Substanz mit HNO_3 mittlerer Konzentration während einiger Minuten, wobei das Quecksilber in Nitrat übergeht. Vor dem Fällen mit Cu prüft man die Fl. auf ihre Acidität, indem man in eine Probe der Fl. ein Cu-Stückchen eintaucht; sobald keine Gasblasen aufsteigen, ist die Fl. zum Fällen geeignet, anderenfalls muſs man mit Ammoniumcarbonat abstumpfen. Zum Fällen benutzt man einen Kolben mit engem Halse und taucht in seinen Bauch Kupferfäden ein von ca. 1 mm Durchmesser, welche vorher mit HNO_3 und W. gewaschen worden sind. In 36 Stdn. ist alles Hg ausgeschieden. Hierauf wäscht man das Cu mit W., trocknet es zwischen Papier, worauf man die Rk. mit dem $AgNO_3$-Papier anstellt. Letzteres muſs im Dunkeln getrocknet sein. Man faltet das Quecksilber-Kupfer in ein Blatt solchen Papieres ein und unterwirft beide einem gelinden Drucke. Ist die Amalgamation etwas stark, so tritt die Rk. augenblicklich ein; ist letztere erst nach einigen Minuten sichtbar, so ist die Hg-Menge gering. Sie zeigt sich durch die Bild. eines mehr oder weniger gefärbten Fleckes auf dem Papierbogen. Man kann so noch 0,01 mg Hg in 100 ccm einer Salzlsg. entdecken. Diese Flecke bringt nur Hg hervor; dem Arsen, welches von Cu ebenfalls niedergeschlagen wird, kommt diese Eigenschaft nicht zu. (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux; JPCh. [5.] **19**. 444—46. 1/5.) PROSKAUER.

Alexander Johnstone, *Neue und bequeme Methode zur schnellen und sicheren Ermittelung des Quecksilbers in Mineralien.* Die Substanz wird in einen kurzen einseitig geschlossenen Glasrohre erhitzt; erscheint ein nichtmetallisches Sublimat, so erhitzt man eine neue Probe mit dem dreifachen Gewicht $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ und bringt das so erhaltene metallische Sublimat, gleich wie dasjenige, was ev. durch bloſses Erhitzen entstanden ist, in ein anderes Glasrohr, fügt 2 Tropfen starker HNO_3 hinzu, dann einen Tropfen KJ-Lsg. und erhitzt gelinde. Es bildet sich dann an den Wandungen rotes Jodid. Bei sehr geringen Spuren empfiehlt es sich, erst durch ein unmittelbar über die M. gehaltenes Goldblättchen das Quecksilber zu absorbieren, dann in einem zweiten Rohre auszutreiben und das Sublimat wie angegeben zu behandeln. (ChN. **59**. 221—22.) FRIEDHEIM.

K. Haushofer, *Über eine Methode zum mikroskopischen Nachweis von Tantal und Niob.* Die früher vom Vf. angegebene mikrochemische Reaktion auf diese Körper (SBayr. 1883. 444) beruhte darauf, daſs eine minimale Probe in einer Perle von geschmolzener Phosphorsäure am Platindraht aufgelöst, nach Lsg. der Perle in geringster Menge W. überschüssiges Natronhydrat zugefügt und charakteristische Krystallisationen erzeugt wurden. Diese Methode ist etwas umständlich, zumal sich die Perle nur in feingepulvertem Zustande langsam im W. löst und überdies bei Anwendung geringer Mengen Substanz ohne Erfolg ist. Eine Ergänzung dieser Methode wird mit folgendem gegeben. Die charakteristischen Natriumsalze der Columbitsäuren bilden sich bereits, wenn auch nicht in so groſsen und deutlichen Krystallen, beim Schmelzen mit Soda. Zum Zwecke der Unters. wird die auf Niob- und Tantalsäure zu prüfende Substanz in einer Stecknadelkopf groſsen Sodaperle 30—40 Sek. im heiſsesten Teile des BUNSEN'schen Brenners geschmolzen. Man löst auf dem Objektträger in einigen Tropfen W. auf und beobachtet, wie aus der verdunsteten Lsg. bei Ggw. gröſserer Mengen von Tantalsäure sich scharf ausgebildete hexagonale Tafeln von tantalsaurem Natrium sich ausscheiden; daneben entstehen hexagonale Prismen, meist wenn Niobsäure im Überschuſs zugegen ist. Wenn man die eingetrocknete Lsg. durch HCl zersetzt, so scheiden sich die Kolumbitsäuren als

krümelige, fest auf dem Objektträger haftende M. aus, die man ohne Verlust auswaschen kann. Setzt man dann wieder Natronhydrat zu (: 8 W.), erwärmt gelinde und läßt erkalten, so scheiden sich hexagonale Tafeln, zum Teil als sechsgliedrige Sterne und Prismen aus. Tantal- und Niobmineralien, welche bei der ersten Operation versagten, lieferten mit der zweiten diese Krystallisationen; vollständig versagt haben beide Operationen bei Euxenit, Dysonalyt und Wöhlerit. Noch wird eine einfache und charakteristische Reaktion auf die Columbitsäuren angegeben. Dieselbe besteht darin, daſs etwa 20 mg des feinen Mineralpulvers mit 0,8 ccm konzentrirter Schwefelsäure gekocht werden (wobei Euxenit, Fergusonit, Pyrochlor, Polykras, Koppit leicht und vollständig in Lsg. gehen, Columbit, Dysanalyt und Aeschynit nur teilweise zersetzt werden). Nachdem die Lsg. vom unzers. Rückstand abgegossen, wird auf 2—3 ccm verdünnt und dazu Zinkstaub etwa vom Volum einer Erbse gethan. Die Lsg. nimmt nach wenigen Minuten eine lebhaft sapphirblaue Farbe an, welche allmählich durch olivingrüne Töne ins Tintige oder Violette übergeht. Mit 2 mg Euxenit, in 5 Tropfen H_2SO_4 gel., auf 0,8 ccm verdünnt war die Reaktion noch sehr deutlich. (SBayr 1889. 3—8. [5/1.*].) SAUER.

Jean Lucien, *Veraschung der Zucker und Sirupe ohne Schwefelsäure.* Vf. empfiehlt, bei Zuckerveraschung 5 g zu nehmen und zur Beschleunigung der Veraschung 0,059 Zinkoxyd zuzusetzen, bei Sirup 3 g und 0,06 Zinkoxyd. Vf. hat nie bemerkt, daſs Platinschalen von dem Zink angegriffen wurden; übrigens kann man auch mit Porzellanschälchen arbeiten. (Bull. de l'ass. des chimistes **1889**. 356; NZRb. **22**. 244—45.) BODLÄNDER.

G. Kassner, *Zur Bestimmung der Asche.* In den Helfenberger Annalen waren die früher vom Vf. (**89**. I. 83 und 144) angegebenen Hilfsmittel zur rascheren Veraschung organischer Körper, nämlich Zufügung von fein verteiltem Silber oder Eisenoxyd abfällig beurteilt worden. Vf. verteidigt nun seine Methode, die den Vorzug habe, sehr genau zu sein und rasch zum Ziele zu führen. Das Zuwägen bestimmter Mengen des Zuschlags könne nicht als Erschwerung der Arbeit angesehen werden. Das Vermischen des Eisenoxyds mit breiigen Substanzen kann Schwierigkeiten haben. In diesem Falle hilft man sich, indem man eine bestimmte Menge Ferriacetatlsg. von genau bekanntem Gehalt zufügt, zur Trockene eindampft und dann glüht. Dabei scheidet sich Eisenoxyd in sehr fein verteiltem Zustand und zugleich mit der zu veraschenden M. innig gemischt aus. (PZtg. **34**. 266—67.) BODLÄNDER.

E. Nickel, *Die Farbenreaktion des Nelkenöls mit Anilinsulfat.* Im Anschluſs an die Versa. von IHL (**89**. I. 481.) teilt Vf. mit, daſs er schon früher ebenfalls beobachtet hat, daſs auch Nelkenöllsg. mit Anilinsulfat eine Farbenrk. geben. Die Ligninrk. des Holzes kann man bei ligninfreier Cellulose (Filtrierpapier etc.) nachahmen, wenn man dieselbe mit Nelkenöl imprägniert und nachher Anilinsulfat darauf einwirken läſst. (ChZ. **13**. 592.) BODLÄNDER.

M. Mansfeld, *Prüfung des Rotweins auf fremde Farbstoffe.* Man stellt sich Albuminkreide her, indem man Kreide in eine 10%ig. Eiweiſslösung taucht, an der Luft und schlieſslich bei 100° trocknen läſst und vor dem Gebrauch den Überschuſs des Albumins abkratzt. Man bringt einen Tropfen des zu untersuchenden Weines auf die Albuminkreide und läſst trocknen. Der Fleck ist hellgrau bei gewöhnlichen Weinen oder indigoblau bei jungen, sehr gefärbten Weinen, grauviolett bei Ggw. von Campeche, graugrünlich bei Hollunder, blaugrünlich bei Malve, rosa bei Fuchsin und schwachrosa bei Kochenille. Nach diesem Versuch unternimmt man noch folgende Unterss. I. Man setzt zu dem Weine Baryt-W., bis die Farbe in Grün übergeht, und schüttelt die schwach alk. Mischung mit Essigäther oder Amylalkohol aus. Bei Naturweinen ist die obere Schicht ungefärbt, sie ist violett bei Orseille, rosa bei biebricher Scharlach oder Roccelline, grün bei Amidoazobenzol. Man dekantiert die obere Schicht und säuert sie mit Essigsäure an; sie ist ungefärbt bei Naturweinen,

rosa bei Fuchsin und Safranin, gelb bei Amidoazobenzol, Chrysoidin, Chrysanilidin, violett bei Methylviolett und Mauveïn. II. Man setzt zu 10 ccm Wein 2 ccm 5% ig. Kalilauge; wird die Fl. dadurch noch nicht grün, so giebt man noch mehr KOH hinzu; durch Zufügung einer 20% ig. Quecksilberacetatlsg. in gleicher Menge, wie die der angewandten Kalilauge entsteht in der schwach alk. Fl. ein unl. Lack der Weinfarbstoffe mit dem Quecksilberoxyd. Man filtriert und erkennt Naturwein daran, daſs das Filtrat ungefärbt ist. Bei Ggw. von Azo- oder Sulfoderivaten ist das Filtrat gelb oder rot gefärbt. Das mit HCl angesäuerte Filtrat ist farblos bei Naturweinen, rosa bei Säurefuchsin. III. Man mischt in einem Reagensglase 4 ccm Wein mit 2 ccm 10% ig. Alaunlög. und 2 ccm 10% ig. Lsg. von Natriumcarbonat. Man schüttelt und filtriert. Der Lack ist flaschengrün, ohne blauen oder violetten Ton bei Naturweinen, rosa bei Kochenille, Fernambuc, Campeche, blauviolett bei Hollunder oder Zwerghollunder. Das Filtrat ist reingrün bei Naturwein, violett oder rosa bei Kochenille, Phytolacca oder Rübenfarbstoff. IV. Man sättigt den Wein mit verd. Natriumacetat, bis man violette Färbung erhält, und fügt ein dem Weine gleiches Volum einer Lsg. von Aluminiumacetat zu (2° Bé) hierzu. Die Mischung ist granat- oder schwach lila-weinrot bei Naturweinen; blau oder violett bei Malve, Heidelbeere, Hollunder, Liguster, Jungfernrebe. V. Man mischt 2 ccm Wein mit 1 ccm Bleiessig (15° Bé) und filtriert. Der Lack ist bei Naturweinen graublau bis lichtgrau gefärbt; das Filtrat ist ungefärbt bei Naturweinen, gefärbt bei Orseille, Phytolacca (zers. sich beim Kochen), Rübenfarbsoff und Fuchsin. (Documents du Labor. municipal II rapport; ZÖA. **43**. 235—36.) BODLÄNDER.

Patente.

C. Jacoby, Berlin, *Erzeugung von Wasserstoffgas auf trockenem Wege.* Zur Darstellung des Wasserstoffgases verfährt man in der Weise, daſs man 1 Gewichtsteil möglichst fein zerteiltes Eisen oder Eisenpulver mit 2 Gewichtsteilen Kalk-, Baryt- oder Strontianhydrat innig mischt und das Gemisch in Röhren, Cylindern, Kästen oder Retorten von Thon oder Eisen bis zum beginnenden Glühen des Gemisches erhitzt.

Das Eisen zers. die Erdalkalihydrate folgendermaſsen: $Fe + Ca(OH)_2 = FeO + CaO + 2H$. (Pbl. **10**. 273. DRP. 47079. 10/2. 88.).

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von m-Oxydiphenylamin, bezw. m-Oxyphenyltolylamin.* Das m-Oxydiphenylamin und seine Homologen, welche bisher durch Kondensation von Resorcin mit Anilin oder Touluidin erhalten worden sind, werden dadurch dargestellt, daſs man salzsaures m-Amidophenol mit Anilin, p- oder o-Toluidin, bezw. daſs man m-Amidophenol mit an Chlorhydraten der genannten Amine auf Temperaturen über 200° im Autoclaven erhitzt. (Pbl. **10**. 272. DRP. 46869. 3/5. 88.)

A. Osterberg-Graeter, Stuttgart, *Apparat zur Herstellung neutraler Seifen.* Der Apparat dient zum Auswaschen von Seife in Form von Spänen oder Pulver, um das zurückgehaltene Alkali, sowie auch Salz möglichst vollständig zu entfernen. Derselbe besteht aus mehreren übereinander liegenden Sieben, welche die Seifenspäne aufnehmen, Zwischenwänden zwischen den Sieben und Verteilungsrohren oder Brausen zum Berieseln der Seife mit Wasser, welches alsdann über die Zwischenwände hin abfliefst. Das Trocknen der Seife erfolgt mittels eines Desintegrators mit Siebtrommel. (Pbl. **10**. 273. DRP. 46626. 15/3. 88.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Farbstoffen aus Tolidin und α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.* Ebenso wie α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure liefert auch die isomere ε-Disulfosäure des Patents No. 45 776 brauchbare Baumwollfarbstoffe. Besonders schöne Produkte entstehen, wenn man das aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. dieser Säure entstehende Zwischenprodukt etweder mit 1 Mol. β-Naphtylamin oder mit 1 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Pat. Nr. 22 547) kombiniert. Im ersteren Falle wird ein bläulich roter, im zweiten ein gelblich roter Farbstoff gebildet. (VI. Zusatzpatent zu Nr. 28 753 vom 27/2. 84; V. Zusatzpatent Nr. 43 125. **88**. 882 und IV. Zusatzpatent Nr. 41 362. **88**. 208.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 2. 13. Juli.

Übersichten.*)

Organische Chemie.

Nomenklatur, Änderungen seit 1887. Von **Julius Wagner.** I. (Schluſs von S. 7.) III. Auch einige „Reste“ sind in letzter Zeit mit besonderen Namen belegt: so nannten WOHL und MARKWALD (89. I. 514) das Radikal $.CH_2.CH:(OC_2H_5)_2$ *Acetalyl*, KNOEVENAGEL die Gruppe $C_6H_5.CH.CO.C_6H_5$ *Desyl*. Hier ist auch zu erwähnen, daſs V. MEYER in seiner Monographie des Thiophens (Braunschweig 1888. S. 73, 148) neben der bereits früher gebrauchten Bezeichnung *Thienyl* für den dem Phenyl entsprechenden Rest C_4H_3S, für das dem Benzyl entsprechende Radikal $C_4H_3S.CH_2$— das Wort *Thenyl* einführt; ferner die Annahme der von STÄDLER bereits vorgeschlagenen Bezeichnung des Radikales. $C_6H_5.CO.CH_2$, als *Phenacyl*, und der Vorschlag FÖRSTER's (88. 1179), die Gruppe $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2NH_2\\O.CH_3\end{matrix}$, für welche GOLDSCHMIDT und POLONOWSKA den Namen Anisyl gebrauchen, als *Anisidyl* zu bezeichnen, während der Gebrauch des Namens *Anisyl* auf das Radikal $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix}$, also die Anisidinverbb. beschränkt bleibt.

Die häufigen Verbb., welche durch Verb. zweier Reste entstehen, will R. BEHREND (87. 1311) grundsätzlich durch die Vorsatzsilbe *Bis* als *Bis-* oder *Biverbb.* kennzeichnen und die Silbe *Di* nur anwenden, wenn ein Radikal zweimal in eine Verb. eingetreten ist. Also: *Bibutyl*, *Bipyridyl*, *Bidesyl*, aber *Dichloräther*, *Dinitrobenzol*. KNORR hatte (87. 218) die Vorsatzsilbe Bis im einzelnen Falle in gleicher Weise gebraucht.

IV. Umänderung oder Wegfall des Namens hat bei folgenden Verbb. stattgefunden. *Putrescin* und *Cadaverin* sind als Tetramethylendiamin (BAUMANN und UDRANSZKY 88. 1619) u. Pentamethylendiamin (LADENBURG 87. 1084) erkannt, für *Dambose* deren Äther im Kautschuk vorkommen, wurde Identität mit *Inosit* nachgewiesen (MAQUENNE 87. 925 und 1025). Weiterhin verschwinden die Namen *Zymoglykonsäure* (BOUTROUX 87. 836) und *Isomalsäure* (OSTWALD 89. I. 148), deren Träger als Glykonsäure, bezw. Citronensäure erkannt wurden. *Trigonellin*, das Alkaloid des Bockshornsamens, ist als Methylbetain der Nikotinsäure erkannt (E. JAHNS 87. 1505); für *Isodulcit*, den Zucker aus Quercitrin, schlägt RAYMAN (88. 6) den Namen *Rhamnose* (von Rhamnus, woraus er auch gewonnen wird) vor, weil dieser Zucker Glykosennatur hat, nicht aber wie Isodulcit andeutet, ein reiner sechsatomiger Alkohol ist. Bei den Kohlenhydraten ist weiter geändert der Name *Graminin* für die Verb. aus Phleumknollen in *Phlein*, während Graminin jetzt das Kohlehydrat aus dem Rhizom von Trisetum alpestre bedeutet. *Melitriose* nennt C. SCHEIBLER (87. 6) die als identisch erkannten Verbb.: *Melitose*, *Raffinose* und *Gossypose*, wogegen TOLLENS (87. 146) protestiert. *Stärkecellulose* und *-granulose*, die von NÄGELI vermuteten Bestandteile des Stärkekorns existieren nicht, das Korn ist homogen (A. MAYER 87. 6).

*) *Unter dieser Rubrik wird das „Chemische Central-Blatt“ von jetzt ab in freier Anordnung von Zeit zu Zeit kleinere Originalarbeiten bringen, welche die Fortschritte der Chemie auf den einzelnen Gebieten zusammenfassen, um dem Leser den Überblick zu erleichtern.* D. Red.

Als Gemisch ist *Campherogenol* zu betrachten (C. T. KINGZETT **88.** 1363). Schliefslich sind auch die Namen zweier, erst in der Berichtsperiode aufgefundener, Körperklassen verschwunden: die *Sulfurane,* welche für Homologe des Äthylendisulfides, $C_2H_4<^{S}_{S}>C_2H_4$, gehalten wurden, haben sich als Vinylalkyläther des Äthylenmerkaptans, $C_2H_4<^{SX}_{S.C_2H_3}$, erwiesen (R. DEMUTH u. V. MEYER **87.** 933) u. die *Sulfimidoverbb.* angeblich, $C_6H_4X''<^{NH}_{SO_2}$ (CLEVE **87.** 954), sind von ihrem Entdecker als Nitrodialkyldisulfide erkannt.

V. Bezeichnung neu aufgefundener Einzelverbb. *Anhydroecgonin,* entsteht durch Wasserabspaltung aus Ecgonin (Einhorn **87.** 801).

Akrose, synthetischer Zucker aus Akroleinbromid durch Ba-Wasser (E. FISCHER und TAFEL **87.** 1491).

Arekain und Arekolin, Alkaloïde der Arekanufs (JAHNS **89.** I. 162; BOMBELON **89.** I. 289).

Arginin, Base aus den Cotyledonen der Keimlinge von Lupinen etc. (SCHULZE und STEIGER **87.** 14).

Asiminin, Alkaloid aus Asimina triloba (LLOYD **87.** 356).

Bidesyl, Verb. aus zwei Desylresten (s. oben S. 65) (GARETT **89.** I. 472).

Boldin, Glykosid der Boldoblätter [Peumus Boldo Moli] (JURANVILLE **88.** 251).

Bursasäure, Säure aus Capsella Bursa pastoris (BOMBELON **88** 524).

Catalpin, Bitterstoff aus Früchten und Rinde von Catalpa bignonioides (E. CLAASEN **88.** 1181).

Chlaurosophosphorige Säure, die Ester der Säure entstehen durch Einw. von Alkoholen auf $AuCl_3$ und PCl_3 (LINDET **87.** 5).

Dehydrothiotoluidin, Farbstoffbase aus p-Toluidin u. Schwefel, Konstitution noch nicht genau bekannt (P. JACOBSON **89.** I. 424).

Ephedrin, Alkaloïd aus Ephedra vulgaris helvetica (NAGAI TOBIO **88.** 755).

Ergosterin, Cholesterinartiger Stoff aus dem Mutterkorn (TANRET **89.** I. 421).

Eseridin, Alkaloïd aus Calabarbohnen (C. H. BÖHRINGER und SÖHNE **88.** 1485).

β-Galaktan, Dextrinartiges Kohlehydrat aus dem Samen von Lupinus luteus (E. STEIGER **87.** 848).

Glutinsäure, entsteht durch HCl-Abspaltung aus Chlorglutaconsäure (B. S. BURTON und H. v. PECHMANN **87.** 298).

Graminin, Kohlehydrat aus dem Rhizom von Trisetum alpestre (A. G. Ekstrand und C. I. Johanson **88.** 442).

Guafin, Harz aus Blättern und Rinde von Psidium pyriferum (Guajavenbaum) (E. L. BERTERAND **88.** 1310).

Hippuroflavin, Prod. aus Hippursäureester und PCl_5 wahrscheinlich ein Diazipiazin (RÜGHEIMER **89.** I. 46).

Hydrastin, Alkaloïd aus den Wurzeln von Hydrastis canadensis (Fr. WILHELM und E. SCHMIDT **88.** 833).

Hydrastinin, Spaltungsprod. des Hydrastins (FREUND u. WILL **87.** 274).

Hystaxarin, das achte (somit letzte *ὕστερον*) Dioxyanthrachinon (C. LIEBERMANN, **88.** 1308).

Imperialin, Alkaloïd aus den Zwiebeln von Fritillaria imperialis (K. FRAGNER **88.** 1546).

Isocarbopyrotritarsäure, isomere der Carbopyrotritarsäure (KNORR **89.** I. 280).

Ketipinsäure, Reaktionsprod. aus Chloressigester und Zn mit Oxaläther (R. FITTIG u. C. DAIMLER **87.** 333) oder aus Essigester u. Oxalester (W. WISLICENUS **88.** 1113) ist $COOC_2H_5.CH_2.CO.CO.CH_2.COOC_2H_5$, also *β-γ*-Diketoadipinsäureester.

Lactobionsäure, Oxydationsprod. des Milchzuckers durch Bromwasser (E. Fischer u. J. Mayer **89**. I. 419).

Lantanin, Alkaloïd aus Lantana brasiliensis, der Yerba sagrada (Bonizia und Negrita **88**. 1620).

Mallotoxin, Verb. aus der Kamala, dem Farbstoff der Samenkapseln von Mallotus Phillipensis (A. G. Perkin u. W. H. Perkin **87**. 243).

Mannose, Oxydationsprod. des Mannits neben Lävulose, ähnelt der Dextrose (E. Fischer und J. Hirschberger **88**. 920).

Manolin, Alkaloïd aus Croton minal Parodi, einer neuen nordamerik. Euphorbiacee (D. Parodi **88**. 1620).

Methose, synthetischer gärfähiger Zucker aus Formaldehyd (O. Loew **89**. I. 465).

Ophioxylin, Verb. aus der Wurzel von Ophioxylon serpentinum (W. Bettink **88**. 446).

Paragalaktin, Kohlehydrat aus Lupinensamen (E. Schulze u. E. Steiger **88**. 335).

Paridin und

Paristyphin, Glykoside aus den Blättern von Paris quadrifolia (Walz **88**. 251).

Pirylen, KW-stoff C_6H_8, Abbauprod. von Piperidinbasen (A. Ladenberg **88**. 1180).

Rhamnodiazin, Kondensationsprod. aus Rhamnose mit NH_3 und Acetessigester (Raymann und Chodounski **89**. I. 373).

Rhamnolakton, neuer Zucker aus Rhamnose durch Bromwasser (B. Rayman **88**. 1532).

Styrogallol, Kondensationsprod. aus Zimmtsäure und Gallussäure (**87**. 1461).

Theophyllin, neues Alkaloïd aus Thee (A. Kossel **88**. 1065).

Uvinon, Kondensationsprod. aus Pyrotritarsäure (F. Dietrich u. C. Paal **87**. 713).

Anorganische Chemie.

A. Gorgeu, *Über die auf nassem Wege erhaltenen Oxyde des Mangans*. Vf. hat früher nachgewiesen (Cr. **84**. 177), daſs in einer Lsg. eines Manganoxydulsalzes suspendiertes Manganoxydulhydrat durch Zutritt von Luft in das mit wechselnden Mengen W. verbundene $MnO_2.2MnO$ übergeht — bei Ggw. von reinem Sauerstoff geht die Aufnahme desselben weit schneller vor sich und ist um ein geringes gröſser als bei Anwendung von Luft. Durch weitere sehr langsame O-Aufnahme aus der Luft kann aus dieser Verb. $MnO_2.MnO$ entstehen. Bei Ggw. von Alkalien entstehen unter sonst gleichen Bedingungen aus dem Oxydulhydrat weit stärker oxydierte Verbb.

Bei Einw. der Luft auf gelöste Manganoxydulsalze trüben sich die mäſsig konz. neutralen Lsgg. des Sulfates, Nitrates, Acetates, Chlorids, Bromids und Jodids. Die Menge des entstehenden Niederschlags, der sich im Dunkeln langsam, am Tageslicht und besonders im Sonnenlicht schneller bildet, ist gering; seine Zus. entspricht beim Chlorid, Sulfat und Acetat der Formel $MnO_2.MnO$, beim Nitrat der von $3MnO_2.2MnO$. Konz. Lsgg. der Mangansalze trüben sich sehr langsam: es fällt 3—5 mal weniger Mn als bei den verd. Lsgg. als MnO_2 aus. Lsgg. des Sulfates, Nitrates und der Halogenverbb. können, ohne eine Veränderung zu erleiden, eingedampft werden, während die des Acetates reichliche Mengen $MnO_2.2MnO$ fallen läſst, eine Folge des Freiwerdens der Essigsäure.

Eine Lsg. von Jod in Jodkalium wirkt nur sehr schwach auf das Manganoxydulhydrat und kaum zers. auf das Carbonat, gar nicht auf das Acetat und Salze mit starken Säuren ein, während Chlor auf erstere beide und auf eine 15—20%-Lösung des krystallisierten Acetates nach mehrwöchentlicher Behandlung unter schlieſslicher Bildung von MnO_2 einwirkt.

Läfst man Chlorwasser auf Mangancarbonat einwirken, so erhält man, solange letzteres in grofsem Überschufs vorhanden ist, $MnO_2.MnO$ nach der Gleichung:

$$3MnCO_3 + Cl_2 = MnO_2.MnO + MnCl_2 + 3CO_2.$$

Fährt man mit dem Zusatz des Oxydationsmittels fort, so wirkt dasselbe zunächst weiter auf das Carbonat ein, dann auf das Manganit entweder nach der Gleichung:

$$3(MnO_2.MnO) + Cl_2 = 4MnO_2.MnO + MnCl_2$$

oder

$$11(MnO_2.MnO) + 4Cl_2 = 3(5MnO_2.MnO) + 4MnCl_2$$

ein, die Rk. der Mischung bleibt hierbei neutral, und die Menge des als Chlorür vorhandenen Chlors entspricht genau der des im Superoxyds gebundenen Sauerstoffs. Von diesem Zeitpunkte ab geht die Rk. langsam vor sich: das Chlor wirkt nicht mehr direkt unter Bildung von Manganchlorür, sondern nach der Gleichung:

$$4MnO_2.MnO + 4H_2O + 4Cl_2 = 5MnO_2 + 8HCl,$$

der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Oxyds ist nun 5—10‰ zu gering.

Analog wirkt Brom nur langsamer. Die auf anderem Wege erhaltenen Oxyde, so durch Einw. von Chlor auf die Lsgg. des Chlorids, Sulfates oder Nitrates, durch Elektrolyse dieser Salze, durch freiwillige Zers. des Bromates oder Jodates sind unreine Verbb. (Cr. **108**. [7/5.] 948—51.) FRIEDHEIM.

A. Gorgeu, *Über die Einwirkung der Luft auf Manganocarbonat und die Frage ob dabei natürliche höhere Oxyde des Mangans entstehen können.* Da bei gewöhnlicher Temperatur weder das Manganocarbonat noch das -oxydulhydrat bei Berührung mit Luft oder damit gesättigtem W. mehr Sauerstoff absorbieren können, als der Verb. $MnO_2.MnO$ entspricht (s. o.), wird dies nach Vf. auch von dem natürlichen $MnCO_3$, welches aus kohlensäurehaltiger Lsg. sich abgesetzt hat, anzunehmen sein (**89**. I. 182). Die Ansicht DIEULAFAIT's, dafs das in der Natur vorkommende Mangandioxyd aus einer derartigen Lsg. durch Einw. der Luft entstanden sei, ist also bisher nicht bewiesen. (Cr. **108**. [13/5.*] 1006—8.) FRIEDHEIM.

Léo Vignon, *Variationen der Säurefunktion des Zinnoxydes.* Man kennt die Zinnsäure, H_2SnO_3 und die Metazinnsäure, $H_2Sn_2O_7.2H_2O$, zwischen welchen nach MUSCULUS noch mehrere intermediäre Säuren liegen. Indessen sind von den Salzen dieser verschiedenen Säuren nur die Stannate krystallisierbar und in hinreichender Reinheit darstellbar. Vf. hat die Unters. der Polymerisation der Zinnsäure auf thermochemischem Wege auszuführen gesucht, und zwar wurde angewandt Zinnsäure, aus Zinnchlorid dargestellt, Metazinnsäure, aus Zinn und Salpetersäure erhalten, und kalziniertes Zinnoxyd.

Aus Zinnchlorid nach der Gleichung $SnCl_4 + 4KOH = H_2SnO_3 + 4HCl + H_2O$ frisch bereitet ist die *Zinnsäure* eine sehr energische Säure, ihre Neutralisationswärme durch Kali bei Ggw. von Chlorkalium in der Kälte oder bei 150° schwankte zwischen 32,7—21,3 Cal. Wenn man aber die Zinnsäure, die bei der obigen Rk. entsteht, erst von dem Chlorkalium isoliert und sie nur in Berührung mit W. anwendet, so vermindert sich die Säurefunktion weiter, es gehen weitere Polymerisationen vor sich und die Neutralisationswärme wird geringer (8 u. 4 Cal.). Die Neutralisationswärme der *Metazinnsäure* wurde an drei Präparaten bestimmt: an der Luft getrocknet $S_5O_{11}H_2.20H_2O$, bei 110° getrocknet $S_5O_{11}H_2.4H_2O$, und vier Stunden lang mit W. in geschlossenen Röhren auf 250° erhitzt. Es wurden entwickelt durch Kali 11,5, 10,8, resp. 5,3 Cal. Metazinnsäure in lebhafter Rotglut während einer Stunde entwässert, gab 1 Cal. Berechnet man alle diese Resultate, um sie vergleichbar zu machen, auf 1 Mol. Zinnsäureanhydrid, SnO_2, so findet man, dafs die verschiedenen Zinnsäuren bei der Rk. $SnO_2 + 4KOH$ entwickeln:

1. Zinnsäure bei Ggw. von HCl oder KCl	32,7	21,3 Cal.
2. Ausgewaschene Zinns. bei Ggw. von W.	8	4 „
3. Metazinnsäure	2,3	1,06 „
4. Geglühte Metazinnsäure	0,2	— .

Es besteht also eine ganze Reihe von Zinnsäuren, deren erstes Glied die l. Säure u. deren letztes Glied die kalzinierte Säure ist. Diese Säuren bilden sich durch successive molekulare Umlagerung. Die Polymerisation ist durch die ausgesprochen sauren Eigenschaften der einfachsten Form der Säure erklärlich, welche die Neigung hat, sich in diesem Zustande durch Verb. mit einer gewissen Anzahl eigener, als Base funktionierender Moleküle zu sättigen. (Cr. **108**. 1049—52. [20/5.*].) SACHSSE.

L. Pigeon, *Über Platinchlorid.* Das bis mindestens 360° beständige $PtCl_4$ kann, wenn auch in sehr geringem Maſse, durch Einw. von Chlor auf Platin erhalten werden. Auch durch Erhitzen mit $AsCl_3$ im zugeschmolzenen Rohr erhält man schlechte Ausbeute; vollständig kann das Platin in $PtCl_4$ übergeführt werden, wenn man es mit Selenchlorid im molekularen Verhältnis mengt u. mit Arsentrichlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das $AsCl_3$ wird durch Dekantieren zuletzt durch Erhitzen im Vakuum auf 100° vertrieben, dann auf ca. 360° im trockenen Chlorstrome erhitzt: bei 200° verflüchtigt sich Selenchlorid, während die Zers. des $PtCl_4$ in $PtCl_2$ und Cl_2 erst bei ca. 440° beginnt. (Cr. **108**. [13/5.*] 1009—11.) FRIEDHEIM.

A. Joly, *Über das Atomgewicht des Rutheniums.* Im Anschluſs an die in Gemeinschaft mit DEBRAY (**88**. 220. 462. 963) ausgeführten und seine eigenen Unterss. (**89**. 127) bestätigte Vf. jetzt die in letzterer Arbeit ausgesprochene Ansicht, daſs das Atomgewicht des Rutheniums nicht, wie bisher angenommen, 103,5 ist. Der folgende Weg diente zur Darst. des Rutheniumdioxyds, RuO_2 (bisher Rutheniumoxyd): das Rohruthenium wurde auf bekannte Weise (**88**. 462) in Überruthensäure (Rutheniumsuperoxyd, Rhuteniumsäure), RuO_4, übergeführt und diese durch wiederholte Destillation gereinigt, wodurch eine Trennung von den Platinmetallen auſser Osmium erzielt wird. Durch Digerieren, zunächst in der Kälte, dann in der Siedehitze mit HCl wurde hieraus das Hexachlorid, Ru_2Cl_6 dargestellt, und dieses in Kaliumnitrosochlorruthenit (das früher für $RuCl_4.2KCl$ gehaltene Doppelsalz), welches durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt wurde, übergeführt, wobei Osmium entfernt wird. Die Lg. von 80 g dieser Verb. und 200 g KOH in 2,5 l W. wurde in einer tubulierten Retorte mit Chlor behandelt, die übergegangene RuO_4 nochmals destilliert, durch Waschen mit k. W. gereinigt und in einem mit Rückfluſskühler versehenen Apparat innerhalb weniger Minuten durch Kochen mit W. in das schwarze Hydrat $R_4O_9.2H_2O$ (**88**. 463) übergeführt. Aus diesem wurde durch Erhitzen im O-Strom bei ca. 500° das indigoblaue RuO_2 dargestellt.

Beim Reduzieren desselben im H-Strome wurde gefunden als Mittel von vier Verss. ein Gehalt an Ru = 76,06%, woraus sich für H = 1 R = 101,41, für O = 16 Ru = 101,66 berechnet.

Durch Reduzieren des Nitrosochlorids $RuCl_3NO + H_2O$ wurde Ru = 101,49, durch gleiche Behandlung von dem Ammoniumsalz gefunden Ru = 101,39, während sich aus dem entsprechenden Kalium- und Natriumsalze weniger zuverlässige Werte ergaben.

Vf. nimmt 101,4 als das wahrscheinlichtse Atomgewicht an und schreibt das bisher höhere einem Gehalte an Osmium zu. (Cr. **108**. [7/5.] 946—48.) FRIEDHEIM.

G. André, *Über die Darstellung von ammoniakalischen Quecksilberchloriden.* Bei der Einw. von verd. Ammoniak auf eine Quecksilberchloridlsg. entstehen bekanntlich Quecksilberchloramidür oder Dimerkurammoniumchlorür, oder ein Gemenge beider. Die Rk. wird aber anders, wenn man durch gleichzeitigen Zusatz von Kali zu dem Gemenge von NH_3 und Quecksilberchlorid für die Anwesenheit von Quecksilberoxyd

Sorge trägt. Vf. mischt $HgCl_2$-Lsg. mit Kali und gießt auf den gelben Nd. Salmiaklsg. Der Nd. wird weiß, und die Rk. läßt sich durch die Gleichung:

$$5H_4NCl + 5HgCl_2 + 5K_2O = 2H_4NCl + 10KCl + 5H_2O + 2NHg_2Cl + H_2NHgCl$$

ausdrücken. Sobald aber NHg_2Cl sich in Ggw. von H_4NCl befindet, verschwindet ersteres wenigstens teilweise nach der Gleichung: $NHg_2Cl + H_4NCl = 2H_2N.HgCl$, außerdem wirkt W. zers. auf $H_2N.HgCl$ nach $2[H_2N.HgCl] + H_2O = H_2N(HgOHg)Cl + H_4NCl$, und somit besteht der Nd. aus $NHg_2Cl + 2H_2N.HgCl + H_2N(HgOHg)Cl$. Mischt man aber in der obigen Rk. zuerst das Ammoniaksalz mit dem Sublimat u. fügt dann Kali hinzu, so erhält man ein Gemenge der drei oben genannten Chlorüre zu gleichen Verhältnissen. Je geringer der Überschuß des Ammoniaksalzes ist, um so mehr enthält der Nd. NHg_2Cl, und besteht daher unter gewissen Mischungsverhältnissen, von Salmiak, Sublimat und Kali aus $2NHg_2Cl + H_2N.HgCl + H_2N(HgOHg)Cl$. In der Siedehitze wird das Chloramidür $H_2N.HgCl$ ganz in $H_2N(HgOHg)Cl$ umgewandelt werden, und das Prod. besteht aus gleichen Molekülen $NHg_2Cl + H_2N(HgOHg)Cl$. (Cr. **108**. 1108—10. [27/5.*].) SACHSSE.

Nik. von Klobukow, *Beiträge zur Kenntnis der auf nassem Wege entstehenden Modifikationen des Kadmiumsulfides.* Die Farbenunterschiede des auf nassem Wege dargestellten Kadmiumsulfides liegen zwischen hellgelb und dunkelrotbraun. Alle diese Prodd. haben die gleiche empirische Zus. des Einfachschwefelkadmiums u. zeigen gleiches chemisches Verhalten. Nach BUCHNER (ChZ. **11**. 1087. 1107) entstehen auf nassem Wege nur zwei Modifikationen, und zwar die citronengelbe α-Verb. und die rote β-Verb. Die vom Vf. zur Aufklärung einer derartigen Isomerie angestellten Verss. betreffen die Bestimmung physikalischer Konstanten der betr. Modifikationen und Beobachtungen über die Umwandlungsbedingungen. Resultate: Die D. der α- und β-Modifikationen sprechen für den isomeren Charakter derselben, indem eine Differenz von 0,607 (α-Verb., D. 3,906; β-Verb., D. 4,513); gefunden wurde. Nach HAUSHOFER krystallisiert die α-Modifikation in hexagonalen Tafeln, die β-Modifikation wahrscheinlich in hexagonalen, tesseralen und monoklinen Formen, so daß also mehr als zwei Modifikationen des Kadmiumsulfids vorhanden sein können. Ob letztere polymer (BUCHNER) oder metamer sind, kann noch nicht sicher festgestellt werden. Bezüglich mechanischer Wirkungen wurde festgestellt, daß die α-Verb. sowohl durch Reibung, als auch durch Druck allmählich in die β-Verb. übergeführt werden kann, nicht aber umgekehrt. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der Wirkung des Induktionsfunkenstromes auf eine angefeuchtete Probe der α-Modifikation, wo neben Reduktion auch Bildung der β-Modifikation festgestellt werden konnte. Diese Umwandlung beruht nicht auf einer mechanischen Wirkung des Funkens oder auf der bei der Entladung entstehenden Wärme, Ozonbildung, sondern steht mit den elektrolytischen Erscheinungen an der negativen Elektrode im Zusammenhang, wie das Studium der Einwirkung elektrolytischen Wasserstoffs auf die Kadmiumsulfidmodifikationen lehrt. Es fand hierbei neben partieller Reduktion und Abscheidung von Schwefelwasserstoff die Umwandlung der α- in die β-Modifikation statt. Auch naszierender Wasserstoff bewerkstelligt die Umwandlung, was wahrscheinlich auf einer vorübergehenden Lockerung der Molekularkomplexe beruht. (Jpr. **39**. 412—25. 18/5. [April.] München. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

E. Péchard, *Über Oxalmolybdänsäure und ihre Salze.* Die Molybdänsäure, MoO_3, l. sich beim Kochen leicht in Oxalsäure und giebt eine sirupartige Fl., die beim Eindampfen, wie schon BERZELIUS gesehen, krystallinisch wird. Um schöne Krystalle zu erhalten, l. man nach dem Vf. die sirupartige Fl. in mit Salpetersäure angesäuertem W. und überläßt das Ganze in trockner Luft sich selbst. Die Rolle der Salpetersäure hierbei ergiebt sich aus der geringen Löslichkeit der Oxalmolybdänsäure in konz. Salpetersäure. Die Form der Krystalle dieser Säure ist klinorhom-

bisch, ihre Zus. ist $C_4H_2O_8.2MoO_3.2HO$, sie l. sich in k., schneller in h. W. und giebt ungefärbte, stark saure Lsgg.

Das *Silberoxalmolybdat* wird erhalten, wenn man eine Lsg. von Silbernitrat mit Oxalmolybdänsäure zum Kochen erhitzt. Es fällt ein gut krystallisiertes gelbes Salz heraus, dessen Formel $C_4Ag_2O_8.2MoO_3$ ist. Dasselbe ist in W. von jeder Temperat. unl., l. sich aber leicht in NH_3. Das *Bariumoxalmolybdat*, $C_4Ba_2O_8.2MoO_3$, entsteht als weifser, krystallinischer Nd., wenn man $BaCl_2$ oder Barytwasser zu einer Lsg. von Oxalmolybdänsäure setzt. Das *Natriumoxalmolybdat*, $C_4Na_2O_8.2MoO_3 + 10HO$, erhält man durch Sättigung einer Lsg. der Säure mit Natron, wobei als Indikator Methylorange benutzt wird. Das Salz bildet beim Eindampfen farblose Krystalle.

Die Krystalle der Oxalmolybdänsäure bleiben trocken am Lichte und im Dunklen unverändert. Im feuchten Zustande werden sie am Lichte blau. Schreibt man einige Schriftzüge mit der Lsg. der Säure auf Papier, so bleiben dieselben in schwachem Lichte unsichtbar und werden im Sonnenlichte indigoblau. Auch zur Herstellung von Photographien kann man die Oxalmolybdänsäure verwenden. Die blaue Färbung der Säure im Lichte verschwindet sofort in Berührung mit W. Es genügt, auf einem sensiblen, am Lichte blau gewordenen Papier einen feuchten Punkt herumzuführen, um farblose Züge auf blauem Grunde zu erhalten. (Cr. **108**. 1052—55. [20/5.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

J. Herzig und S. Zeisel, *Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. III. Mitteilung. Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali.* In früheren Mitteilungen (**88**. 892. 1503) haben die Vff. nachgewiesen, dafs bei der Behandlung alkalischer Phloroglucinlsgg. mit Jodäthyl neben normalen Phenoläthern, welche die Äthoxylgruppe OC_2H_5 enthalten, auch Äthylderivate der sog. sekundären (Keton)-Form des Phloroglucins gebildet werden, in welchen die Äthylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind. Vff. weisen nun nach, dafs auch andere Phenole, welche mindestens zwei in der Metastellung befindliche Hydroxyle enthalten und daher durch Wasserstoffwanderung leicht in ketonartige Verbb. mit dem Atomkomplex $-CO-CH_2-CO-$ übergehen, diese Erscheinungen zeigen. *Resorcin-*, *Diresorcin-*, *Oxyhydrochinon-* und *Pyrogallolkalium* geben nämlich mit Jodäthyl Gemenge, welche in Alkali unl., also frei von blofs partiell ätherifizierten Phenolen sind, welche aber dennoch einen geringeren Äthoxylgehalt aufweisen, als den Di-, resp. Triäthern entsprechen würde. Die Isolierung der bei diesen Rkk. nebeneinander entstandenen Verbb. behalten Vff. einer späteren Zeit vor. Im Gegensatze zu den Metadioxybenzolen entstehen bei der Einw. von Jodäthyl und Kali auf *Hydrochinon* und *Brenzkatechin* nur die entsprechenden Diäthyläther, welche den berechneten Äthoxylgehalt zeigen. Ebenso verhält sich auffallender Weise die *Dioxybenzoësäure* $C_6H_3.COOH^1OH^3OH^5$; die Ggw. des Carboxyls scheint also die Umlagerung in die sekundäre Form völlig zu verhindern. (MCh. **10**. 144—155. 30/5. [21/3].*). WISLICENUS.

Aug. Lambert, *Einwirkung von Borax auf mehratomige Phenole.* Fügt man zu einer konz. Lsg. von Pyrogallol eine kleine Menge Borax, so zers. sich dieses Salz in Monoborat und eine gepaarte Borsäure, welche Lackmus rötlich färbt und Carbonate zers. Brenzkatechin, gallussaure und gerbsaure Alkalisalze nehmen ebenfalls mit Borax saure Rk. an, während dieses Salz ohne Einw. auf Orcin, Resorcin und Hydrochinon ist. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs die mehratomigen Phenole, welche mit Borax reagieren, zu der Orthoreihe gehören, während die nicht reagierenden der Meta- oder Parareihe angehören. (Cr. **108**. 1017. [13/5.*].) SACHSSE.

G. Ciamician u. P. Silber, *Untersuchungen über das Apiol.* (Gz. **19**. 113—15. 28/4. Rom. Chem. Inst. — C. **89**. I. 284.) BORNTRÄGER.

Ludwig Gattermann, *Über Alkylenderivate der Phenoläther.* Während Phenoläther bei Ggw. von $AlCl_3$ leicht u. glatt mit Phenylcyanat (LEUCKART B. **18**. 2338) und Harnstoffchlorid (G. **88**. 544) in normaler Weise reagieren, erfolgt mit einfachen Säurechloriden zuweilen anormalen Verlauf. So entstehen aus Propionylchlorid und Anisol oder Phenetol Äther des Dioxydiphenylpropylens, welche durch weitere Einw. von Phenoläther auf die primär gebildeten Ketone entstehen, z. B.:

$$C_6H_5.OCH_3 + CH_3.CH_2.COCl = C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CO.CH_2.CH_3\end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\C\underline{|O|}.CH\underline{|H|}CH_2\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}\diagup OCH_3\\\underline{|H|}\end{matrix} = (C_6H_4.OCH_3)_2.C:CH.CH_3 + H_2O.$$

Charakteristisch für diese neben den normalen Ketonen in wechselnder Menge auch aus anderen Säurechloriden entstehenden Körper ist das Verhalten gegen Brom. Die feste Verb. wird durch Br-Dampf vorübergehend violett, analog die Lsg. Die Entstehung der Verbb. scheint durch Ggw. von PCl_3 begünstigt zu werden.

Dimethyldioxydiphenylpropylen, Blätter aus A., F. 100—101°, wl. in A.; *Diäthyldioxydiphenylpropylen*, Nadeln, F.76—77°; *Dimethyldioxyphenyläthylen*, $(C_6H_4OCH_3)_2C:CH_2$, Blätter, F. 140°, wl. in k. A.; *Diäthyldioxydiphenyläthylen*, $(C_6H_4OC_2H_5)_2C:CH_2$, Blätter, F. 142°, wl. in k. A. (B. **22**. 1129—33. 13/5. [1/5.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. P. Bradley, *Zur Kenntnis des Disalicylaldehydes.* (Vorläufige Mitteilung.) Der *Disalicylaldehyd* (H. III. 45), das durch Destillation des Salicylaldehydkupfers entstehende Kondensationsprod., besitzt thatsächlich die Formel $C_{14}H_{10}O_3$. Durch Wasseraustritt aus den beiden Hydroxylgruppen kann die Verb. nicht entstanden sein, da sie keine Aldehydnatur mehr hat, ebenso läfst sich ihrer leichten Rückbildung zu Salicylaldehyd halber nicht annehmen, dafs Benzoinkondensation stattfand. Brom erzeugt Monobromsalicylaldehyd (F. 100°, H. III. 40) und Dibromsalicylaldehyd F. 82—83°, H. III. 40), ferner ein Dibromderivat des Disalicylaldehyds, welches auch aus dem erwähnten Monobromsalicylaldehyd mit Acetylchlorid entsteht. Dasselbe bildet Nadeln aus Ä. A., F. 165—166°. Andere Derivate des Salicylaldehyds, sowie überhaupt Oxyaldehyde werden auf den Einfluſs anhydrisierender Mittel geprüft. (B. **22**. 1134—37. 13/5. [1/5.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Oscar Jacobsen, *Pentamethylbenzoësäure und Durolcarbonsäure.* Nach früheren Unterss. des Vf.'s (**87**. 1493 u. **88**. 1503) wird Pentamethylbenzol, Durol, Monobromdurol und Pentaäthylbenzol in der Weise durch konz. H_2SO_4 umgelagert, dafs z. B. aus Durol Tri- u. Pentamethylbenzol entstehen, dafs also allgemein die nächst niedere u. die nächst höhere homologe Verb. gebildet wird. Auch Carboxylverbb. sind jetzt in dieser Beziehung untersucht, aber mit negativem Erfolg. Carboxylübertragung findet nicht statt, das Carboxyl wird vielmehr langsam abgespalten und die entstehenden KW-stoffe weiter verändert. So entsteht aus Pentamethylbenzoësäure Prehnitol und Hexamethylbenzol. Die Verss. mit Durolcarbonsäure scheinen entsprechendes Resultat zu geben. Die Darst. der Pentamethylbenzoësäure wurde auf sechs verschiedenen Wegen versucht. 1. Oxydation des *Hexamethylbenzols* lieferte *Prehnitoldicarbonsäure.* 2. Oxydation des *Mellitylalkohols* liefert mit CrO_3 Polycarbonsäuren, mit HNO_3 Nitroprodd., mit $KMnO_4$ trat vollständige Zers. ein. 3. *Methylpentamethylphenylketon* und die daraus erhältliche *Pentamethylphenylglyoxylsäure* konnten nicht weiter oxydiert werden. 4. Aus Harnstoffchlorid, $C_6(CH_3)_5H$ und $AlCl_3$, wurde leicht das Amid gewonnen, das aber nicht in die Säure übergeführt werden konnte. 5. Mit Na-Amalgam wurde aus Brompentamethylbenzol und Chlorameisensäureester nur wenig

Säure gewonnen, doch war wahrscheinlich der Ester unvollkommen verseift. 6. $COCl_2$ u. $AlCl_3$ lieferten mit Pentamethylbenzol reichlich Pentamethylbenzoësäure.

Prehnitoldicarbonsäure, $C_6(CH_3)_4^{1.2.3.4}(COOH)_2$, wl. in k. W., leichter in h. W., sll. in A., Ä. u. Bzl., Nadeln aus h. W., Prismen aus A., F. 249°, $C_6(CH_3)_4(CO)_2Ba + 2H_2O$, ll.; *Mellitylchlorid*, $C_6(CH_3)_5.CH_2Cl$, rhomb. Blättchen, F. 99°, K. ca. 285°, sll. in A., Bzl., PAe., Chlf., wl. in k. A.; *Mellitylacetat*, $C_6(CH_3)_5.CH_2O.COCH_3$, Blättchen aus A., F. 85°, K. ca. 310°, unl. in W., sll. in Ä., Essigs. u. w. A., wl. in k. A.; *Mellitylalkohol*, $C_6(CH_3)_5.CH_2.OH$, Prismen aus h. A., F. 160,5°, unl. in W., ll. in A.; *Methylpentamethylphenylketon*, $C_6(CH_3)_5.CO.CH_3$, Blättchen aus A., F. 85°, K. 285—286°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eisessig; *Pentamethylphenylglyoxylsäure*, $C_6(CH_3)_5.CO.COOH$, Prismen aus w. verd. A., F. 122°, swl. in k. W., zl. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Eisessig und CS_2, $C_6(CH_3)_5.CO.COONa + 3H_2O$, Blättchen aus etwas alk. Lsg., l. in k. W., sll. in sd. W., kl. in verd. NaOH, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ba + 5H_2O$, wl. in k. W., $(C_{12}H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$, ll. Nadeln, Ag- und Pb-Salz, unl. Ndd.; *Quecksilberdipentamethylphenyl*, $[C_6(CH_3)_5]_2Hg$, Prismen aus h. Xylol, F. 266°, kl. in A., swl. in Ä., ll. in h. Xylol; *Pentamethylbenzoësäure*, Prismen aus 70%igen A., Blätter oder flache Nadeln aus verdünnterem A., F. 210,5°, flüchtig mit Wasserdampf, kl. in k., besser in sd. W., sll. in A., $(C_{12}H_{13}O_2)_2Ca$, wl. in k. u. h. W., Prismen, $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ba + 2H_2O$, Blätter, ll. in h. W.; $C_6(CH_3)_5.COOCH_3$, Blätter aus A. oder Methyl-A., F. 67,5°, K. 299—300°, sehr schwer verseifbar, leicht bei 200—220° im Rohr; $C_6(CH_3)_5.CO.NH_2$, rhomb. Blättchen aus A., kl. in k., wl. in h. W. *Durolcarbonsäure*, $C_6H(CH_3)_4.COOH$, (wahrscheinlich von MEYER und ADOR durch Oxydation von Durylbenzol erhalten, J. 1879. 562), Prismen aus h. W., Blätter aus verd. A., swl. in k., besser in sd. W., sll. in A., F. 179°, flüchtig mit Wasserdampf, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca$, wl., Prismen, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$, Blätter, l. in W., $C_6H(CH_3)_4COOCH_3$, Blättchen aus A., F. 59°, K. 268—269°, $C_6H(CH_3)_4CN$, Nadeln aus h. A., F. 76—77°, sll. in h. A. (B. **22**. 1215—25. 27/5. [10/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. **Arbenz**, *Über Phenylsalicylsäure*. Vf. hat gefunden, daſs dieselbe statt mit H_2SO_4 (GRAEBE **38**. 402) auch leicht durch PCl_5 oder im eingeschlossenen Rohr durch HCl und HJ in *Diphenylenketonoxyd* übergeht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OC_6H_5\\COOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

(AGen. [3.] **21**. 374. [April.] Soc. Chim. [8/3.*].) WAGNER.

C. **Arbenz**, *Über die Konstitution des Isoeuxanthons*. Phenylsalicylsäure giebt mit HNO_3 einen Dinitrokörper, $NO_2.C_6H_4.<\begin{matrix}OC_6H_4.NO_2\\COOH\end{matrix}$, der in p-Nitrosalicylsäure u. p-Nitrophenol gespalten wird, also beide Nitrogruppen in p-Stelle enthält; durch H_2SO_4 geht die Verb. in das Dinitrodiphenylenketonoxyd (H. III. 101) über, durch dessen Reduktion Isoeuxanthon *(Diamidodiphenylenketonoxyd)* entsteht. (AGen. [3.] **21**. 375. [April.] Genf. Soc. Chim. [8/3.*].) WAGNER.

C. **Loring Jackson**, *Über die Konstitution von Bromdinitrophenylmalonsäureester*. Der **38**. 1172 beschriebene Ester, aus Tribromdinitrobenzol u. Natriummalonsäureester, kann quantitativ in Bromdinitrophenylessigsäure, diese in GRETE's Bromdinitrotoluol (H. II. 171) übergeführt werden. Die Konstitution des letzteren haben BENTLEY und WARREN festgestellt, und zwar ist es, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^3(NO_2)^{4.6}$, weil es mit alkoh. NH_3 in HEPP's aus γ-Trinitrotoluol entstehendes Dinitrotoluoluidin, F. 193°, übergeht, welches Dinitrotoluol, F. 71°, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{4.6}$, liefert und weil für GRETE's Bromnitrotoluol die Formel $C_6H_2(CH_3)^1(Br)^3(NO_2)^6$ feststeht. Es ist also im Tribromdinitrobenzol der Malonsäurerest für das Br-Atom zwischen H und NO_2, und Wasserstoff für das Br-Atom zwischen zwei Nitrogruppen eingetreten. Das dritte Br-Atom, auch zwischen H und NO_2, wird nicht angegriffen, kann aber im Dinitro-

bromphenylmalonsäureester durch den Anilinrest ersetzt werden. Ausführlicher Bericht von BENTLEY und WARREN folgt. (B. **22**. 1232—33. 27/5. [16/5.] Cambridge. U. S. A. Harvard-Univers.) WAGNER.

W. Pfitzinger und **L. Gattermann**, *Zur Konstitution des Primulins.* Vom Dehydrothiotoluidin nimmt GREEN (**89**. I. 672) an, daſs ihm die Formel I zukomme. Vff. halten dagegen Formel II für richtig:

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=CH\\ -S-\end{matrix}>C_6H_3NH_2, \quad CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}>C.C_6H_4.NH_2.$$

I II

Sie stützen ihre Ansicht auf die Identität des aus Dehydrothiotoluidin mit salpetriger Säure, also durch Elimination der Amidogruppe, entstehenden Körpers mit dem Benzenyl-p-m-amidothiokresol von HESS (H. II. 528), welchen Körper Vf. nach JACOBSON's Methode, Oxydation von Thioaniliden mit Ferricyankalium (B. **19**. 1068), zur Vergleichung darstellten. Diese Base sowohl, als die aus Dehydrothiotoluidin wurde mit KHO geschmolzen, aus beiden entstand nach:

$$CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.COOH + C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)^1\\ (NH_2)^4\\ (SH)^3\end{matrix}$$

Benzoësäure und Amidothiokresol. Das letztere wurde durch Überführung in sein Diazosulfid (**88**. 1603) charakterisiert. Völlig in Übereinstimmung mit vorstehendem, verläuft die Spaltung des Dehydrothiotoluidins selbst in p-Amidobenzoësäure und dasselbe Amidothiokresol. Die Primulinbase wurde ebenfalls mit KHO geschmolzen, die Prodd. sind wahrscheinlich p-Amidobenzoësäure, Amidothiokresol und die Carbonsäure des Phenylendiazosulfids. Für das Primulin kann man folgende Formeln für möglich erachten:

$$CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.NH_2 \text{ oder}$$

$$CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.NH_2.$$

Es würde also durch Kondensation zweier Moleküle Dehydrothiotoluidin oder je eines Moleküles Dehydrothiotoluidin und p-Toluidin entstehen, weitergehende Kondensation ist natürlich nicht ausgeschlossen. (B. **22**. 1063—68. 13/5. [17/4.] Elberfeld. Farbenfabriken vorm. FR. BAYER und Co.) WAGNER.

A. Michaelis, *Über die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radikalen der aromatischen Reihe. XI. Abhandlung.* **A. Michaelis** und **A. Marquardt**, *Über aromatische Wismutverbindungen.* Aus Wismutäthyl $Bi(C_2H_5)_3$ (A. **75**. 355. LÖWIG), Wismutmethylisobutyl u. a. (A. MARQUARDT **87**. 900. **88**. 1173) tritt die Fünfwertigkeit des Wismuts nicht hervor, da diese Verbb. sich nicht mit Halogenen addieren oder mit Jodalkylen Bismutoniumverbb. liefern. Anders verhalten sich die aromatischen Wismutverbb., bei denen sich die Pentavalenz deutlich zeigt. Vff. stellten auſser dem schon früher (A. MICHAELIS und A. POLIS **87**. 188) beschriebenen Wismuttriphenyl Derivate und Homologe desselben dar, welche alle leicht zwei Atome Chlor oder Brom aufnehmen. 1. *Wismuttriphenyl* $Bi(C_6H_5)_3$ (dimorph monoklin, Prismen, F. 78°, Tafeln, F. 75°, D^{20}. 1,5851), erhalten durch 50 stündiges Erhitzen von Wismutnatrium und Brombenzol unter Zusatz von Essigester auf ca. 160°. Derivate: α. Diphenylwismutbromid $(C_6H_5)_2BiBr$ (F. 157—158°), aus Wismuttriphenyl u. Bromwismut. β. Triphenylwismutdichlorid, $(C_6H_5)_3BiCl_2$, (F. 141,5°, Prismen). γ. Dibromid, $(C_6H_5)_3BiBr_2$, (F. 122°, Nadeln). δ. Nitrat, $(C_6H_5)_3Bi(NO_3)_2$, (Nadeln). 2. *p-Wismuttritolyl*, $(C_6H_4.CH_3)_3Bi$ (F. 120°, farblose Prismen), aus p-Bromtoluol u. Wismutnatrium unter Zusatz von Essigester durch Erhitzen auf 180—200°. Derivate: α. Tritolylwismutdichlorid, $(C_6H_4.CH_3)_3BiCl_2$, (F. 147°, weiſse Nadeln). β. Dibromid, $(C_6H_4.CH_3)_3BiBr_2$.

(F. 111—112°, gelbe Nadeln). γ. Nitrat, $(C_6H_4.CH_3)_3Bi(NO_3)_2$, Nadeln oder Blättchen. 3. *Wismuttrixylyl* (1. 3. 4) $[C_6H_3(CH_3)_2]_3Bi$, (F. 175°, weiſse Nadeln), mittels 1. 3. 4 Bromxylol. Derivate: α. Dichlorid, $[C_6H_3(CH_3)_2]_3BiCl_2$ (F. 161°, Prismen). β. Dibromid (F. 117°, Nadeln). Schlieſslich stellen Vff. die Eigenschaften aller bis jetzt dargestellten tertiären aromatischen Verbb. dieser Gruppe in einer Tabelle zusammen. (A. **251**. 323—35. 17/4. [Dez. 88.] Aachen.) WACHTER.

Felix Klingemann, *Über die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Acetylcitronensäureanhydrid.* Vf. lieſs, um die substituierten Amidsäuren der Citronensäure (**88**. 94 ANSCHÜTZ) zu erhalten, auf Acetylcitronensäureanhydrid, Anilin und p-Toluidin einwirken u. erhielt Dianilid u. Di-p-toluidid der Citronensäure. Letzteres ist nicht identisch mit dem von HILL (B. **19**. 2352), ersteres nicht mit dem von PEBAL (H. I. 304).

Acetylcitronensäureanhydrid, $\begin{matrix} COOOH.CH_2.C(O.C_2H_3O)CO \\ \dot{C}H_2 \text{———} CO \end{matrix}\!\!>\!O$, aus Acetylchlorid und Citronensäure, F. 121°, rhombisch, 0,6856 : 1 : 1,0023; *Citronensäuredianilid*, $C_{13}H_{18}N_2O_5$, Nädelchen aus A., F. 184°; *Citronensäureditoluidid*, $C_{20}H_{22}N_2O_5$, Nädelchen aus A., F. 189°, unl. in W. u. in Bzl. (B. **22**. 983—87. 13/5. [4/4.] South Kensington Normal School of Science.) WAGNER.

Arthur G. Green, *Über die Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin.* (B. **22**. 968—73. 13/5. [18/3.] Atlas Works, Hackney Wick London. (ChN. 59. 177. 12/4.) — C. **89**. I. 672.) WAGNER.

August Bernthsen, *Studien in der Methylenblaugruppe.* 2. Abhandlung. *Über den Eintritt von Schwefel in aromatische Paradiamine, die Konstitution des Methylenrot und neue Synthesen von Farbstoffen der Indamin- und Thiodiphenylamingruppe.* (Schluſs von **89**. I. 841.) Die *Amidodimethylanilinthiosulfosäure*, $C_6H_3[N(CH_3)_2][NH_2][S.SO_3H]$ (F. 201—204°, bezw. 193—195° beim langsamen Erhitzen, farblose Tafeln oder Prismen), wird auf drei Arten dargestellt: a. Aus Methylenrot durch Versetzen der Lsg. (1 : 1000) mit Natronlauge oder Ammoniak bis zur Entfärbung nach der Gleichung:

$$C_8H_9N_2S_2Cl + 2H_2O + O = C_8H_{12}N_2S_2O_3 + HCl.$$

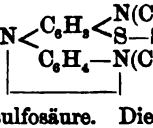
b. Aus p-Amidodimethylanilin, bezw. dessen roten Oyxdationsprod. durch unterschweflige Säure:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}N(CH_3)_2Cl \\ NH\end{matrix} + HS.SO_3H = C_6H_3[N(CH_3)_2][NH_2][S.SO_3H] + HCl.$$

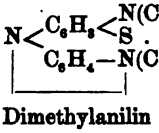
Neutrales schwefelsaures Amidodimethylanilin (10 g in 100 ccm W.) versetzt mit Kaliumdichromat (5,5 g), Essigsäure (4,5 g), hierauf Zusatz von mit Aluminiumsulfat (27 g), versetzter Natriumthiosulfatlsg. (22 g). c. Aus dem Merkaptan, bezw. Disulfid des Amidodimethylanilins mittels schwefliger Säure und Sauerstoff (Dichromat). Bezüglich der oben gegebenen Konstitution der Thiosulfosäure ist u. a. auſser ihrer leichten Bildung aus Amidodimethylanilin und unterschwefliger Säure und ferner aus dem Merkaptan mittels Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff noch die glatte Indaminbildung mit Dimethylanilin (Anwesenheit einer intakten NH_2-Gruppe) besonders zu berücksichtigen. — Reaktionen der Thiosulfosäure: a. mit Eisenchlorid: eine purpurrote, gegen Salzsäure und beim Stehen unbeständige Färbung. b. Bildung von Sulfosäuregrün (s. u.) beim Zusammenoxydieren mit Dimethylanilin bei Abwesenheit freier Mineralsäuren u. a. m. Des weiteren behandelt Vf. analoge Schwefelderivate anderer Paradiamine, bezüglich deren Darstellungsweise und Reaktionsfähigkeit vollständige Analogie mit den oben beschriebenen Verbb. herrscht. Derivate des Diäthylanilins sind: a. *Amidodiäthylanilinthiosulfosäure*, $C_6H_3[N(C_2H_5)_2][NH_2][S—SO_3H]$ (F. 228—230°,

hell bläulichweiße Prismen), liefert grünen Niederschlag (s. u.) mit Dichromat bei sofortigem Zusatz von salzsaurem Dimethylanilin. b. *p-Amidodiäthylanilinmerkaptan*, $C_6H_3[N(C_2H_5)_2][NH_2][SH]$, giebt einen lösl. grünen Farbstoff (Diäthyldimethylindaminsulfid) beim Zusammenoxydieren in neutraler Lsg. mit salzsaurem Dimethylanilin. c. *Diazothiodiäthylanilin*, $C_{10}H_{13}N_3S$ (F. 106—107°, schwach gelbl. Nadeln). d. *Disulfid des p-Amidodiäthylanilinmerkaptans*, $(C_{10}H_{15}N_2S)_2$, liefert ein wasserlösliches, grünes, schwefelhaltiges Indamin beim Oxydieren der neutralen, mit salzsaurem Dimethylanilin versetzten Lsg. mit Dichromat. — *Schwefelderivate des Tetramethyl-p-phenylendiamins:* Letztere Verb. liefert wie das p-Amidodimethylanilin ein violett gefärbtes Oxydationsprod., wahrscheinlich $C_6H_4<^{N(CH_3)_2Cl}_{N(CH_3)_2Cl}$, welches analog mit unterschwefliger Säure die *Tetramethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2[S—SO_3H]$ (F. etwa 179°, rhomb. Blättchen), dagegen kein schwefelhaltiges Indamin mehr liefert, da hierzu eine intakte NH_2-Gruppe erforderlich ist. — *Tetramethyl-p-phenylendiaminmerkaptan*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2[SH]$, keine Eisenchloridreaktion, keine Indaminbildung. — Von *Schwefelderivaten des p-Phenylendiamins* beschreibt Vf. u. Th. Elkan folgende: 1. *Phenylendiaminthiosulfosäure*, $C_6H_3(NH_2)_2—(S—SO_3H)$, Blättchen, ll. in heißem W., prachtvoll blaugrüne Färbung mittels salzsaurem Dimethylanilin und Kaliumdichromat. 2. *p-Phenylendiaminmerkaptan*, $C_6H_3(NH_2)_2SH$, als Zinksalz gewonnen, gelbrote Färbung mit Eisenchlorid bei Ggw. von etwas Schwefelwasserstoff, ferner grüne Färbung mit Dimethylanilin und Oxydationsmittel. 3. *Disulfid des p-Phenylendiaminmerkaptans*, $(C_6H_7N_2S)_2$, ein gelbrotes Öl, erhalten aus dem Zinksalz des Merkaptans durch Luftsauerstoff bei Ggw. von Ammoniak. Eisenchlorid färbt blauviolett, mit Dimethylanilin zusammen oxydiert, erfolgt Bildung eines löslichen grünen Indamins.

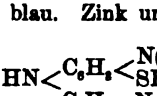
In dem 5. Abschnitte, der vom Tetramethylindaminthiosulfonat und Tetramethylindaminsulfid und ihrer Überführung in Methylenblau handelt, beschreibt Vf. zunächst den ersteren Körper:

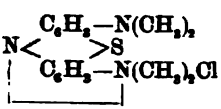


(grüne, messingglänzende Nadeln, unl. in W.), erhalten durch Zusatz von mit Essigsäure angesäuertem Dichromat zu einer neutralen Lsg. des Gemisches von salzsaurem Dimethylanilin mit Amidodimethylanilinthiosulfosäure. Dieses Sulfonat ist nach Darstellungsweise etc. als inneres thiosulfosaures Salz aufzufassen und wird vom Vf. mit *Sulfosäuregrün* oder *unlösliches Grün* bezeichnet. Es zeigt deutlichen Indamincharakter, geht durch Reduktion in eine Leukoverb., resp. Leukosulfidgrün über und wird leicht in Methylenblau (s. u.) übergeführt (Erkennungsmittel). Das *Tetramethylindaminsulfid* (*Sulfidgrün*):

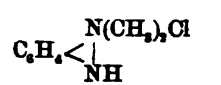


als Zinkchloridverb. (rotglänzender, dunkelblaugrüner Farbstoff) erhalten, ist in W. l. Sulfidgrün. Dasselbe entsteht durch Kombination des Merkaptans des Amidodimethylanilins oder seines Disulfids (Sulfids) mit Dimethylanilin bei Ggw. von Kaliumdichromat. Es wandelt sich sehr leicht in Methylenblau um, was partiell stets bei nicht genügend schneller Darstellung geschieht. Das l. Sulfidgrün fixiert sich auf Tanninbeize mit grüner Farbe. Mit Sulfidgrün gebeizte Baumwolle wird beim Dämpfen infolge Umwandlung in Methylenblau blau. Zink und Salzsäure führen das Sulfidgrün in das *Leukosulfidgrün* (teilweise Sulfhydrat, teilweise wahrscheinlich Disulfid) über, welche Verb. auch durch Reduktion des Sulfosäuregrüns mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entsteht. Das Sulfidgrün geht allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen auf 60—80° in *Methylenblau*:

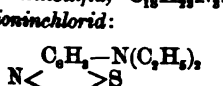




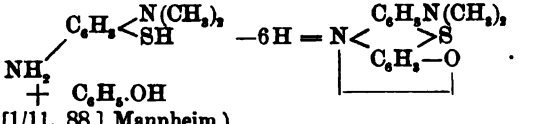
über, es ist ein dem Sulfosäuregrün etc. vollkommen analoges Indamin, daher analog konstituiert (s. o.), und als inneres Sulfid oder Merkaptid aufzufassen. Das *Methylenblau* krystallisiert aus den chlorzinkhaltigen Lsgg. in kupferglänzenden Nadeln oder Prismen von der Formel: $2C_{16}H_{18}N_3SCl + ZnCl_2 + H_2O$, und ist bezüglich der Bild. desselben bei der LAUTH'schen Rk. zu merken, daſs bei der Einw. von Schwefelwasserstoff plus Eisenchlorid auf p-Amidodimethylanilin in saurer Lsg. zuerst das rote Oxydationsprod.:



entsteht, auf welches dann Schwefelwasserstoff mit einem oder zwei seiner Wasserstoffatome wirken kann. In letzterem Falle kann ein tetramidiertes Phenylsulfid entstehen, aus welchem durch Ammoniakabspaltung Leukomethylenblau, und aus diesem durch Eisenchlorid der Farbstoff resultiert. In dem letzten Abschnitte beschreibt Vf. homologe Indamine und Thioninfarbstoffe, welche den oben beschriebenen in Zus. und Darst. vollständig analog sind. Solche Verbb. sind u. a. 1. *Diäthyldimethylindaminthiosulfonat*, bronzeglänzende Nädelchen, mit den Eigenschaften des Sulfosäuregrüns (s. o.). 2. *Dimethyldiäthylindaminthiosulfonat*, Eigenschaften denen der vorigen Verb. gleich. 3. *Diäthyldimethylindaminsulfid*, $C_{18}H_{22}N_2S$. 4. *Dimethyldiäthylindaminsulfid*. 5. *Dimethyldiäthylthioninchlorid*:



kupferglänzende Masse, aus den Verbb. 1 und 3 wie Methylenblau erhalten. Hierbei ist zu bemerken, daſs der Eintritt von Äthyl- an Stelle von Methylgruppen in Thioninfarbstoffe die Färbung nach der minder brechbaren Seite des Spektrums hin verändert. Von Indaminen der p-Phenylendiaminreihe stellte TH. ELKAN das *Dimethylindaminthiosulfonat* und das LAUTH'sche *Violett* dar. Eine neue Bildungsweise des *Methylvioletts* besteht darin, daſs Kaliumdichromat zu einer mit wss. Phenollsg. vermischten Zinkmerkaptidlsg. gefügt wird, wobei folgende Rk. statthat:



(A. 251. 44—97. [1/11. 88.] Mannheim.) WACHTER.

Ernst von Bandrowski, *Über die Oxydation des p-Phenylendiamins und des p-Amidophenols*. Die beiden Substanzen geben bei stärkerer Oxydation sehr leicht Chinon. Vf. hat den Einfluſs schwächer oxydierender Mittel untersucht. Eine ammoniakalische Lsg. des Chlorhydrats von *p-Phenylendiamin* scheidet bei Luftzutritt langsam dunkelgrüne, rot durchscheinende Krystallnadeln oder bronzefarbene Krystallblätter ab (F. 230—231°, swl. in W.), welche schwach basische Eigenschaften besitzen und sich beim Kochen mit Säuren zers. Der Vorgang ist folgender:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O = H_2O + C_6H_6N_2.$$

Da die Verb. beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nur ein Monoacetylderivat (wl., zinnoberrote Kryställchen, F. 294°) liefert, so hält Vf. die Formel seines *Hydrazophenylens* $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}$ für ausgeschlossen. Als Darstellungsmethode für das Oxydationsprod. empfiehlt sich ein langsames Versetzen einer ammoniakalischen Lsg. von p-Phenylendiaminchlorhydrat mit einer Ferridcyankaliumlsg.

Das *p-Amidophenol* läſst sich noch leichter oxydieren. Seine wss. Lsg. scheidet unter der Einw. eines Sauerstoffstromes fadenartige, dunkelgrüne Kryställchen (F. 228° Zers.) in theoretischer Menge ab:

$$C_6H_4(NH_2)(OH) + O = H_2O + C_6H_5NO.$$

Der Körper ist swl. in W., leichter l. in Weingeist. Von Säuren wird er mit schön blauer, von Alkalien mit rotvioletter Farbe unverändert gelöst. Bei der Reduktion bildet sich ein sehr leicht oxydierbares Leukoprod. Da die Verb. sich nicht acetylieren läfst, kommt ihr jedenfalls nicht die Formel des *Chinonimids* $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$ zu. (MCh. **10**. 123—128. 30/5. [14/3.] Krakau, analyt. Lab. d. Staatsgewerbeschule.)
WISLICENUS.

L. Balbiano, *Untersuchungen über die Pyrazolgruppe.* Mittl. II. *Über zwei Pyrazobenzoësäuren.* (Gz. **19**. 119—28. 28/4. — C. **89**. I. 512.) Mittl. III. *Bromderivate des 1-Phenylpyrazols.* (Gz. **19**. 128—34. 28/4. — C. **89**. I. 579.) Mittl. IV. *Einwirkung der Säurechloride auf 1-Phenylpyrazol.* (Gz. **19**. 134—41. 28/4. — C. **89**. I. 580.)
BORNTRÄGER.

S. Ruhemann, *Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Hydrazine.* (JCh. **55**. 242—50. — C. **89**. I. 512.)
ARENDT.

Arthur G. Green, *Konstitution des Primulins und verwandter Schwefelverbindungen.* (JCh. **55**. 227—35. — C. **89**. I. 672.)
ARENDT.

A. Pictet, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und von Chlorsulfosäure auf Acetanilid.* Während Benzoylchlorid das Acetanilid in Benzanilid und Acetylchlorid verwandelt, wirkt $POCl_3$ unter Bildung von Acetylchlorid u. dem Phosphat des Diphenylacetamidins, $\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}>C-CH_3$, wahrscheinlich nach:

$$6C_6H_5.NH.CO.CH_3 + POCl_3 = 3CH_3.COCl + (C_{14}H_{14}N_2)_3.H_3PO_4.$$

Chlorsulfosäure erzeugt ein Prod., welches Vf. auf Grund der Zersetzungsprodd. (mit W. entsteht H_2SO_4 und Acetanilid, mit A. Essigester u. Sulfanilsäure) für Acetphenylsulfaminsäure, $C_6H_5.N(C_2H_3O).SO_3H$, hält. (AGen. [3.] **21**. 373—74. [April.] Genf. Soc. Chim. [8/3.*].)
WAGNER.

Augustus E. Dixon, *Beiträge zur Kenntnis der Isothiocyanide.* (JCh. **55**. — C. **89**. I. 674.)
ARENDT.

Karl Auwers und **Victor Meyer**, *Über Tetraphenylbernsteinsäurenitril.* Dasselbe wurde aus dem Diphenylacetonitril durch Einw. von J und $NaOC_2H_5$ wie die Bidesyle (**89**. I. 472) gewonnen, $(C_6H_5)_2:C(CN).C(CN):(C_6H_5)_2$, flache Nadeln aus Eisessig, F. bei raschem Erhitzen 230°, bei langsamerem 213—215° und bei sehr langsamem schon 180°. Mit dieser Substanz identisch sind die sog. *polymeren Diphenylacetonitrile* von NEURE (**89**. I. 379) u. von ANSCHÜTZ u. ROMIG (A. **233**. 349). (B. **22**. 1227—29. 27/5. [17/5.] Göttingen. Univ.-Lab.)
WAGNER.

A. Rossolymo, *Zur Kenntnis der Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid.* V. MEYER fand (**89**. I. 378), dafs im Benzylcyanid, ferner im methylierten äthylierten, phenylierten und toluylierten Benzylcyanid 1 Atom H durch Na ersetzt werden kann, nicht aber im Dibenzylcyanid. War die Annahme richtig, dafs die Substituierbarkeit bei Einführung hoher molekularer Alkyle nur gewahrt bleibt, wenn diese negativen Charakter (C_6H_5) haben, dann mufste auch die Reaktionsfähigkeit bei Einführung eines höheren Alkyles der Fettreihe schwinden. Dies ist in der That vom Hexyl ab der Fall, das Hexyl-, Heptyl- und Octylbenzylcyanid sind nicht weiter zu benzylieren.

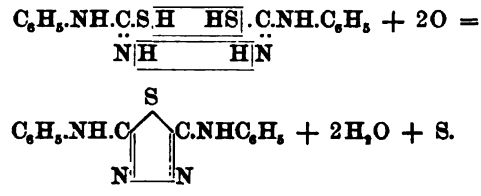
Propylbenzylcyanid, $C_6H_5.CH(C_3H_7)CN$; *n-Propylphenylessigsäure*, $C_6H_5.CH(C_3H_7)COOH$, Nadeln aus Lg., F. 51—52°; *Propylcumylbenzylcyanid*, $C_6H_5.C(C_3H_7)(CH_3.C_6H_5)CN$, Nadeln aus Lg., F. 63°; *Amylbenzylcyanid*, $C_6H_5CH(C_5H_{11})CN$, fl., K. 276°; *Amylbenzylbenzylcyanid*, $C_6H_5.C(C_5H_{11})(CH_2C_6H_5)CN$, Krystalle aus A., F. 73—74°; *Hexylbenzylcyanid*, $C_6H_5.CH(C_6H_{13})CN$, fl., K. 287°; *Heptylbenzylcyanid*, $C_6H_5.CH(C_7H_{15})CN$, K. 327°; *Acetylbenzylcyanid*, $C_6H_5.CH(C_8H_{17})CN$, fl., K. 328°. (B. **22**. 1233—38. 27/5. [17/5.] Göttingen. Univ.-Lab.)
WAGNER.

Norman Collie, *Einige Verbindungen des Tribenzylphosphinoxyds.* (JCh. **55.** 223—27. — C. **89.** I. 673.) ARENDT.

D. S. Hector, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Monophenylthioharnstoff.* (Vorl. Mitteilung.) Das Prod. ist wahrscheinlich Dianilidooiazthiol, es kann auch wenngleich mit geringerer Ausbeute durch HNO_2, $FeCl_3$ oder alkohol. J-Lsg. erhalten werden:

$$C_6H_5.NH.C.S.\overline{H \quad HS}|.C.NH.C_6H_5 + 2O =$$
$$\ddot{N}|\overline{H \qquad H}|\ddot{N}$$

$$C_6H_5.NH.C\begin{array}{l}\diagup S \diagdown \\ \| \qquad \| \\ N \qquad N\end{array}C.NHC_6H_5 + 2H_2O + S.$$



Dianilidooiazthiol, $C_{14}H_{12}N_4S$, Nadeln aus h. A., unl. in W., wl. in k. A. u. Bzl., zl. in h. A., ll. in Eisessig, Nitrat, $C_{14}H_{12}N_4S$, HNO_3, sternförmige Drusen, die Base verbindet sich in alkohol. Lsg. mit $AgNO_3$ zu $C_{14}H_{12}N_4S.AgNO_3 + 2H_2O$; *Acetyldianilidooiazthiol,* $C_{16}H_{14}N_4SO$, Nadeln, F. 233°; Benzoylverb., $C_{21}H_{16}N_4SO$, Blättchen, F. 238°; *Nitroverb.* $C_{14}H_{11}N_5SO$, gelbes Pulver, unl. in W. u. A.; *Dianilidooiazthiolcyanid,* $\begin{array}{l}N:C\text{—}N(C_6H_5).C:NH \\ N:C\text{—}N(C_6H_5).\ddot{C}:NH\end{array}$ >S, aus Cyan u. warmer alkohol. Lsg. von Dianilidooiazthiol, Nadeln aus h. A. (B. **22.** 1176—1180. 27/5. [27/4.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Wohl und W. Marckwald, *Über Kondensationsprodukte aus Amidoacetal* (II). In Fortsetzung ihrer Verss. über die Bildung von Imidazolderivaten aus Amidoacetal, **89** I. 514 haben die Verff. größere Mengen des ν-Phenylimidazols dargestellt, ferner durch Kondensation von Amidoacetal mit Methylsenföl das γ-Methylimidazolyl-μ-merkaptan und daraus γ-Methylimidazol gewonnen. Dasselbe ist identisch mit dem Methylglyoxalin WALLACH'S (H. I. 925), u. es wird hierdurch die von JAPP aufgestellte Ansicht über die Konstitution der *Glyoxaline* als Imidazole bestätigt.

γ-Phenylimidazol wird in Eisw. fest, F. 13°, K 276°; *γ-Methylimidazolyl-μ-merkaptan* Blätter aus h. A. oder Bzl., Chlf., F. 141—142°, ll. in W., zl. in A. und Chlf., swl. in Bzl., A., Lg. *ν-Methylimidazolyl-μ-methylsulfid* Jodhydrat, $C_5H_9N_2SJ$, K. 225°, Nadeln, ll. in W., wl. in A., F. 148°, Jodmethylat $C_6H_4O_2SJ$, Nadeln, F. 173°, ll. in W., zl. in A. Verd. HNO_3 erzeugt aus dem Sulfid eine Nitroverb. $C_5H_7N_2S.NO_2$ gelbe Nädelchen aus angesäuertem W., F. 85°. Als Nitroverb. hat sich bei vollständiger Analyse der durch HNO_3 aus Phenylimidazolylmethylsulfid entstehende Körper erwiesen, welcher auf Grund einer S-Bestimmung l. c. als *γ-Phenylimidazolyl-μ-sulfon* bezeichnet war. (B. **22**, 1353—62. 27/5. [16/5.] Berlin.) WAGNER.

H. Klinger und O. Standke, *Zur Kenntnis der Benzilsäure und ihrer Derivate.* Die Vff. haben eine Reihe von Derivaten der Benzilsäure untersucht.

Acetylbenzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_3O).COOH$, Nadeln aus Eisessig, F. 98°; *Benzilsäuremethyläther,* $C_{12}H_{10}C(OH)COOCH_3$, wie die folgenden aus dem K-Salz und Jodalkyl, F. 74—75°, monosymmetrisch, 1,89478:1:1,4174, β=76°25'; *Äthylester,* $C_{12}H_{10}(OH)COOC_2H_5$, Prismen und Nadeln, F. 34°, konnte nicht, wie JENA angiebt, mit HCl und Alkohol erhalten werden; *Benzylester,* $C_{12}H_{10}(OH)COOC_7H_7$, F. 75—76°, monosymmetrisch, 0,58494:1:0,43101, β=58°8'. Mit HCl und Alkoholen entstehen im wesentlichen Ester der *Diphenylchloressigsäure,* sie sind nicht krystallisiert erhalten, aber durch Anilin in Diphenylanilidoessigester übergeführt worden. *Diphenylanilidoessigsäure,* Nadeln, F. 168°, unt. Bräunung; *Diphenylanilidoessigsäuremethylester,* $C_{12}H_{10}C(NHC_6H_5)COOCH_3$, F. 106—107°, 2,21390:1:1,74648, β=72°22'; *Äthylester,*

$C_{12}H_{10}C(NHC_6H_5)COOC_2H_5$, F. 114—115°. Durch Erhitzen Benzilsäure in Dibenzilsäure (JENA) überzuführen, gelang nicht, die Zers. erfolgt wesentlich nach:

$$(C_6H_5)_2COH.COOH=(C_6H_5)_2CO+H_2O+CO_2.$$

Für die nach JENA mit P_2O_5 erhaltene *Dibenzilsäure* wird der Name *Benzilid*, $(C_6H_5)_2>C<\begin{matrix}CO-O\\O-CO\end{matrix}>C<(C_6H_5)_2$, vorgeschlagen, da die Verb. keine sauren Eigenschaften hat. Mit PCl_5 entsteht Benzilsäurechlorid, $(C_6H_5)_2C(OH).COCl$, welches bei der Destillation in ein Gemenge von Benzophenon und Benzophenonchlorid zerfällt, neben Diphenylchloressigsäure. Aus den Chloriden mit $(NH_4)_2CO_3$ wurde *Benzilsäureamid*, $(C_6H_5)_2.C(OH).CONH_2$, gewonnen. Benzilsäure löst sich bekanntlich mit roter Farbe in konz. H_2SO_4, wobei aus 2 Mol. Säure 1 Mol. CO entweicht; unter den Reaktionsprodd. bei gewöhnlicher Temperatur wurde Benzilsäurebenzhydrolester, $(C_6H_5)_2>C<\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}>C<(C_6H_5)_2$, F. 100°, und ein Körper, $C_{21}H_{12}O$, F. 256—257°, gefunden. Bei 100° entstehen Sulfosäuren nach:

$$2C_{14}H_{12}O_2+SO_3-2CO-2H_2O=C_{26}H_{20}SO_5$$
$$2C_{14}H_{12}O_2+SO_3-CO-2H_2O=C_{27}H_{20}SO_6.$$

Konz. H_2SO_4 scheint aus allen Oxysäuren CO abzuspalten. Hervorzuheben ist noch, daſs der Benzilsäuremethylester durch sd. Anilin in eine anscheinend völlig identische (auch im F.) Verb. übergeht, welche aber asym. krystallisiert. (B. **23**. 1211—15. 27/5. [10/5.] Bonn. Univers.-Labor.) WAGNER.

H. Strassmann, *Vergleichung zweier isomerer Methyldesoxybenzoine.* Nach GRIES sind Diazoamidoverbb., welche die Formeln a—N_2—NH—b und b—N_2—NH—a haben sollten, nicht isomer, sondern identisch. Eine Vergleichung der analog konstituierten Ketone:

$$C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5.CH_3$$

ergab deren völlige Verschiedenheit.

Die erste Verb., *p-Tolylphenylketon*, beschrieb MANN, sein Oxim, $C_{15}H_{15}NO$, Blättchen aus A., F. 131°, bildet sich bei 12stündigem Kochen des Ketons mit Hydroxylamin und A.; die zweite Verb., *p-Xylylphenylketon*, wurde aus dem Chlorid der p-Methylphenylessigsäure, $CH_3.C_6H_4.CH_2.COCl$, mit Bzl. und $AlCl_3$ gewonnen, vierseit. weiſsgelbe Säulen, F. 94°. Sein Oxim entstand unter gleichen Umständen wie das isomere nicht, wohl aber nach AUWERS Methode (89. I. 513), F. 109°, (B. **22**. 1229—31. 27/5. [17/5.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Bourcart, *Über Dibenzylketon.* Die Unters. wird in der Hoffnung ausgeführt, ein Di- oder Triketon zu erhalten. Mit Brom wurden erhalten:

1. Monobromiertes	Dibenzylketon.	F. 43— 44°,
2. Dibromiertes	„	F. 110—111°,
3. Tribromiertes	„	F. 81°,
4. Tetrabromiertes	„	F. 84°.

Diese Verbb. geben mit W. oder A. im Rohr alles Brom ab. Aus 2. entsteht bei 160—170° eine Verb. der Formel $C_{15}H_{12}O_2(C_6H_5.CH_2.CO.CO.C_6H_5)$, F. 95°, l. in A., nl. in Lg. und eine Verb. $C_{15}H_{10}O$ (?). Auch Methyldesoxybenzoin wird in entsprechender Weise untersucht. (AGen. [3.] **21**. 375. [April.] Genf. Soc. Chim. [8/3.]). WAGNER.

E. Bourcart, *Über Bromderivate des Dibenzylketons.* (Vergl. vor. Ref.). Vers. zur Darstell. eines Triketons sind infolge der Mitteil. von PECHMANN **89**. I. 583 aufgegeben. Tetrabromdibenzylketon liefert ein Hydrazid $C_{27}H_{22}ON_4$ bräunlichgelb, F. 65—70°, nl. in W. und verd. Säuren, wl. in Lig., ll. in A., Ä., Aeth., welches dem aus Tetrachloraceton (s. LEVY **86**. II. 42) entspricht.

Monobrombenzylketon $C_6H_5.CHBr.CO.CH_2C_6H_5$, Nadeln, F. 43—44°, ll. in A., Dibromdibenzylketon, Nadeln aus Lg., F. 110—111°. (B. **21**. 1368—70. 27/5. [16/5.] Genf. Univ.-Lab.). WAGNER.

A. Haller, *Über Cyanacetophenon, o-Methylcyanacetophenon und o-Toluylessigäther. Allgemeine Methode zur Synthese von β-Ketonsäuren der aromatischen Reihe.* Vor einiger Zeit (**87**. 759) hat Vf. gezeigt, daſs das Cyanacetophenon zwischen CO und CN eine Methylengruppe enthält, und daſs dasselbe Metallderivate von der Formel C_6H_5—CO.CHM.CN geben kann. Wegen dieser Konstitution ist es gleichfalls im Stande, ein Azoderivat zu geben. Man erhält dasselbe, indem man eine mit Natron neutralisierte alkoh. Lsg. von Cyanacetophenon zu der theoretischen Menge von Diazobenzolchlorid setzt und den gelben Nd. aus A. umkrystallisiert. Die Verb. bildet lange, gelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 135,7° schmelzen. Man kann sie durch C_6H_5—CO.CH$(N_2C_6H_5)$CN ausdrücken und als *Azobenzolcyanacetophenon* bezeichnen.

o-Methylcyanacetophenon, $C_6H_4(CH_3).CO.CH_2.CN$, erhält man neben CO_2 und A. beim Kochen des o-Toluylcyanessigäthers mit W. Dasselbe krystallisiert in groſsen, weiſsen Krystallen, die bei 74,4° schm. und in A. und Alkalien l. in PAe. unl. sind. Die Verb. verhält sich ganz wie das Cyanacetophenon, so daſs man auch hier auf dieselbe Weise ein *Azobenzol-o-methylcyanacetophenon*, $C_6H_4(CH_3).CO.CH(N_2C_6H_5)CN$, darstellen kann, welches bei 124,7° schm. Überläſst man eine Lsg. des o-Methylcyanacetophenons in mit HCl gesättigtem A. sich selbst bei guter Abkühlung, so scheiden sich nach einiger Zeit feine Nadeln des Chlorhydrates eines imidierten Äthers ab:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}-CH_2CN + C_2H_5.OH + HCl = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}-CH_2-C<\begin{matrix}NHHCl\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Dieses Chlorhydrat giebt beim Verreiben mit wss. NH_3 den imidierten Ä. selbst. Derselbe bildet schöne, bei 116,3° schm. Krystalle und kann als *o-Toluylacetimidoäthyläther* angesehen werden. Kocht man ihn mit wss., schwach mit HCl angesäuertem A., so zerfällt er in NH_3 und in *o-Toluylessigsäureäther*, das nächst höhere Homologe des Benzoylessigsäureäthers:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}-CH_2-C<\begin{matrix}NHHCl\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}-CH_2-CO_2C_2H_5 + H_4NCl.$$

Der Äther bildet eine schwach gefärbte, dem Benzoylessigsäureäther ähnlich riechende Fl., die sich nur wenig in Alkalien l. und mit Eisenoxydsalzen eine violette Färbung giebt. (Cr. **108**. 1116—18. [27/5.*].) SACHSSE.

Walter H. Ince, *Die Bildung von Phenylindolen durch isomere Umwandlung.* Von FISCHER und SCHMITT ist beobachtet worden (**88**. 751. 925), daſs Phenylindol (I) in das Isomere (II) übergeht, wenn es mit Zinkchlorid auf 170° erhitzt wird. Vf. findet, daſs das entsprechende Naphtindol (III) und das Methylphenylindol (IV) die gleichen Umwandlungen erleiden, obwohl in diesen Fällen weder so leicht, noch so vollständig.

I $C_6H_4<\begin{matrix}C_6H_5\\C\\NH\end{matrix}>CH$ II $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5$ III $C_{10}H_6<\begin{matrix}C_6H_5\\C\\NH\end{matrix}>CH$ IV $C_6H_4<\begin{matrix}C_6H_5\\C\\NCH_3\end{matrix}>CH.$

(LChS. [16/5.*]; ChN. **59**. 249. 24/5.) SACHSSE.

Bruelle, *Einwirkung von Campher auf Betol.* Mischt man in gewissen Verhältnissen Campher mit gewöhnlichem Phenol, Naphtol, Resorcin, Pyrogallol, Thymol oder Salol, so erhält man durch bloſses Zerreiben Lgg., welche sich leicht Fetten inkorporieren lassen. Mit Betol gelingt indes der Versuch nicht, das Gemisch wird

nicht flüssig, solange man nicht erwärmt. Auch das durch Erwärmen verflüssigte Gemisch wird beim Erkalten nach einigen Stunden wieder fest. Es handelt sich in allen diesen Fällen wohl nur um Gemische, nicht um chemische Verbb. (JPCh. [5.] **19**. 473—74. 15/5.) SACHSSE.

C. Friedel, *Über die Mesocamphersäure.* Den vorl Notizen über diesen Gegenstand (**89**. I. 288. 790) läfst Vf. jetzt eine ausführlichere Mitteilung folgen, der wir zur Ergänzung des Früheren das Folgende entnehmen. Die Mesocamphersäure, welche Vf. durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Rechtscamphersäure dargestellt hat, besitzt im allgemeinen die ihr von WREDEN (**72**. 34) gegebenen Eigenschaften, aber ihr F. ist nicht fest. In der Absicht nun, durch wiederholtes Umkrystallisieren zu einem ganz reinen Prod. zu gelangen, fand Vf., dafs sich vor dem Absetzen der Mesocamphersäure kleine harte glänzende Krystalle abschieden, die sich isolieren und durch Umkrystallisieren reinigen liessen, bei 172,5° schm. u. verschiedene vom Vf. genauer beschriebene Krystallformen zeigen. Formel u. Sättigungsvermögen dieser neuen, *Isocamphersäure* genannten Säure ist die der Mesocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Die neue Säure ist linksdrehend, $[\alpha_D] = -46$, aber ihre Eigenschaften stimmen nicht überein mit der gewöhnlichen linksdrehenden Camphersäure, die man durch Oxydation des linksdrehenden Camphers erhält. Nach einigen Versuchen beobachtete Vf. nun, dafs die Mutterlaugen, aus welchen sich die linksdrehende Isosäure abgeschieden hatte, eine rechtsdrehende Säure absetzten, und hieraus wurde der Schluſs gezogen, dafs die inaktive Mesocamphersäure eine durch Krystallisation in eine links und eine rechtsdrehende Säure spaltbare Verb. sei. Diese Folgerung läfst sich durch Zusammensetzung der Mesocamphersäure aus der rechts- und linksdrehenden Säure bestätigen. Die Isocamphersäure giebt wie die Rechtscamphersäure ein Anhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$, welches aus A. in seidenglänzenden Nadeln erhalten werden kann und bei 221° schm., also sehr nahe der Temperatur, bei welcher auch das Anhydrid der Rechtscamphersäure schm. Wie das letztere übt auch das Anhydrid der Isocamphersäure keinen wahrnehmbaren Einfluſs auf das polarisierte Licht aus. Erhitzt man es mit Kali, so verwandelt es sich in eine rechtsdrehende Säure, deren Krystalle denen der Rechtscamphersäure ähnlich sind, und welche bei 181° schm. Auch das Rotationsvermögen dieser Krystalle liegt dem der Rechtssäure sehr nahe. Vf. hat festgestellt, dafs das Camphersäureanhydrid der Rechtssäure ganz ähnliche Formen und Eigenschaften hat. Beim Erhitzen mit Kali giebt es eine rechtsdrehende Säure, welche bei 188° schm. (Cr. **108**. 978—84. [13/5.*].) SACHSSE.

Jungfleisch, *Isomere Camphersäuren.* Vf. teilt im Anschluſs an die Unterss. von FRIEDEL (89. I. 288. 790 u. vorst. Ref.) einige Beobachtungen über diese Verbb. mit. Die Löslichkeit der Linkssäure ist weit geringer als die der Rechtssäure, die der Mesocamphersäure ist beträchtlich, namentlich in der Wärme. Die Löslichkeit der optisch-inaktiven Säure, welche man durch Mischung gleicher Teile Links- und Rechtssäure erhält, ist bei niederen Temperaturen geringer als die der Mesocamphersäure, wird aber bei 60° mit dieser gleich. Die Löslichkeit der Linkssäure aus Matricaria Parthenium ist bei 20° und bei 30° verschieden von der Löslichkeit der Linkssäure, die man durch Umwandlung der Mesocamphersäure erhält, aber gleich der der Rechtssäure. Die durch Umwandlung erhaltene Säure ist also nicht identisch mit der Säure von Chautard (aus Matricaria). Zu demselben Schluſs führt den Vf. auch der Vergleich der Krystalle beider Säuren. (BPar. [3.] 1. 593—94. [26/4.*] 5/6.) SACHSSE.

C. Friedel, *Über die Linkscamphersäure.* Vf. hat bemerkt, dafs die neue Linkscamphersäure (s. o.) dimorph ist und nicht allein quadratische Oktaëder, sondern auch rechtwinklige Plättchen bildet, welche wahrscheinlich dem orthorhombischen Systeme angehören. Dieselben sind unbeständig und verwandeln sich durch Lsg. und

Krystallisation und selbst ohne weiteres nach einigen Stunden in Oktaëder. (BPar. [3.] 1. 594. [26/4.*] 5/6.) SACHSSE.

F. Bender, *Über die aus α-Naphtol entstehenden Sulfosäuren.* Gewisse Sulfosäuren des α-Naphtols spalten unter dem Einflusse verd. Säuren, also auch bei der Sulfurierung selbst, wiederum Sulfogruppen ab, und zwar tritt die Sulfogruppe so aus zwei Stellen wieder aus. Von denselben Stellen wird sie durch die Nitrogruppe verdrängt. Da ferner diejenigen Säuren, welche zwei dieser Sulfogruppen enthalten, weder nitrosierbar sind, noch Azofarbstoffe liefern, so darf man annehmen, daſs die eliminierbaren Sulfogruppen, die Nitroso-, Nitro- und Diazogruppen alle dieselben Stellen im Naphtolmolekül einnehmen.

Die bekannten Sulfosäuren aus α-Naphtol sind:

1. Monosulfosäure, SCHÄFFER und BAUM.
2. α-Naphtol-α-sulfosäure (Naphtionsäure).
3. Monosulfosäure, LIEBMANN.
4. Disulfosäure, welche Dinitronaphtol liefert.
5. Nitrosierbare und Azofarbstoffe bildende Disulfosäure.
6. Trisulfosäure der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

Das Verhalten gegen salpetrige Säure etc. läſst sich wie folgt zur Konstitutionsbestimmung verwenden. Z. B. Säure 4 ist 2, 4-Disulfosäure, sie liefert beim Kochen mit Säuren die Monosulfosäuren 1 und 2. Beider Säuren Nitrosoverb. giebt mit HNO_2 glatt Dinitronaphtol; die Verb. aus 1 giebt aber ebensowenig wie α-Nitroso-α-naphtol einen grünen Farbstoff mit $FeSO_4$, ist also SCHÄFFER's Säure die 2-Monosulfosäure, die andere die 4-Monosulfosäure. Gleiches Resultat erhielt auf anderem Wege B. **19**. 1722 WITT.

Sulfurierungsgemenge analysiert Vf., indem er zunächst entweder mit Nitritlsg. oder Diazoxylollsg. die Prozentzahl, zu welcher α-Naphtol in nitrosierbare bez. azofarbstoffgebende Sulfosäure, also 1, 2, 5 übergeht, feststellt. Filtriert man vom Xylidinfarbstoff die noch nicht umgewandelten Säuren 4 und 6 ab, so kann nach dem Nitrieren aus der Menge des Nitronaphtols deren Verhältnis festgestellt werden, da die Säure 4 glatt Dinitronaphtol, Säure 6 aber Dinitronaphtolsulfosäure liefert.

Die Trennung von 1, 2, 5 erfolgt durch Nitrieren der Ca- oder Basalze ihrer Nitrosoverbb., 1 und 2 geben Dinitronaphtol, 5 aber Dinitronaphtolsulfosäure.

Aus vielen derart ausgeführten Unters. ergiebt sich folgendes:

1. Die Monosulfosäuren 1 und 2 verschwinden sehr rasch bei höherer Sulfurierung, schon nach SCHÄFFER's Methode wird neben 1 und 2 auch Disulfosäure 4 gebildet. 2. Bei Anwendung von viel starker, besonders von rauchender H_2SO_4, erfolgt bei steigender Temperatur die Sulfurierung nach dem Schema: Monosulfosäure (1) (2) ⟶, Disulfosäure (4) ⟶, Trisulfosäure ⟶, Disulfosäure (5).

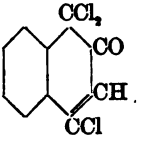
Bei Anwendung von wenig gewöhnlicher H_2SO_4 entsteht wenig Trisulfosäure, aber Disulfosäure (4) lagert sich in 5 um:

Monosulfosäure (1) (2) ⟶, Disulfosäure (4) ⟶, Disulfosäure (5). Bei Anwendung von mäſsigem Überschuſs an Säure erfolgt gleichzeitig Sulfurierung nach beiden Schemata.

Die Disulfosäure (5) geht bei starkem Erhitzen schlieſslich in die Monosulfosäure 3 über. (B. **22**. 993—1000. 13/5. [10/4.]. Mühlheim a. M. Fabrik von A. LEONHARDT & Cie.). WAGNER.

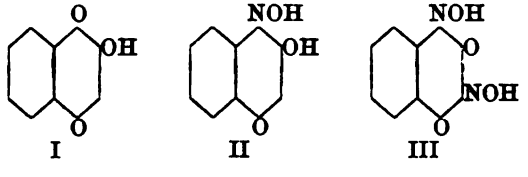
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf β-Naphtol.* Über α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin und über eine Verb. von Tetrachlor-β-ketohydronaphtalin mit

Hexachlor-β-ketonaphtalin von TH. ZINCKE und O. KEGEL. Das aus α-Trichlorketon durch Cl in Eisessiglsg. erhaltene Prod. wurde (**88**. 792) als α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin beschrieben. Allerdings entsteht der genannte Körper, wird aber in Eisessig, nicht in CS_2, unter HCl-abspaltung in Tetrachlor-β-ketohydronaphtalin übergeführt, welches zum Teil unter weiterer Cl-aufnahme in Hexachlor-β-ketohydronaphtalin übergeht. Beide letzteren Verbb. bilden dann eine Molekularverb., die auch durch Mischen der ätherischen Lsgg. erhalten wird und die, weil ihr die Zus. des Pentachlorderivates zukommt, bisher als dieses betrachtet wurde. Vf. erinnert daran, daſs aus Tolandichlorid und Tolanhexachlorid eine Verb. von der Zus. eines Ditolantetrachlorides entsteht, deren Molekulargewicht nach RAOULT aber nur der hierfür berechneten Hälfte entspricht (BLANK **88**. 1500). Höchstwahrscheinlich liegt auch hier eine Molekularverb. vor, die in Lsg. zerfällt, und deren Existenz wohl nun auf chemischem Wege nachweisbar sein wird.



α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin, $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2—CO\\ CCl_2—CHCl\end{matrix}$, aus dem Trichlorketon mit Cl in CS_2 F. 123°, wl. in Bz., leichter in Bzl., ll. in Ä., monosymmetrisch 0,87672:1:0,41387, β60°57′, spaltet in A., Eisessig, auch schon in Ä. HCl ab unter Bild. von Tetrachlor-β-ketohydronaphtalin; Verb. von *Tetrachlor-β-ketonaphtalin mit Hexachlor-β-ketohydronaphtalin*, $C_6H_4.C_4Cl_4O + C_6H_4.C_4Cl_6O$, rhombisch, 0.58904:1:0.68121; *α-Trichlor-β-ketonaphtalin* $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2—CO\\ CCl=CH\end{matrix}$, rhombisch 0,49026:1:3,0047; *β-Trichlor-β-ketonaphtalin* $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2.CO\\ CH:CCl\end{matrix}$ monosymmetrisch, 0,90166:1:0,55983, β59°57′; *β-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2—CO\\ CClH—CCl_2\end{matrix}$, monosymmetrisch, 1,0121:1:1,3603, β73°8′; *Hexachlor-β-ketohydronaphtalin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2—CO\\ CCl_2—CCl_2\end{matrix}$, rhombisch, 0,49270:1:0,68275. Die Krystallmessungen führte Herr JENSSEN im miner. Inst. Breslau aus. (B. **22**. 1024—35. 13/5. [29/3.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

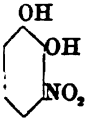
St. v. Kostanecki, *Über das Mononitroso- und das Dinitrosonaphtoresorcin.* Das Naphtoresorcin ist bis jetzt unbekannt geblieben, auch Derivate sind nicht beschrieben. Seine Nitrosoverbb. entstehen aus Oxy-α-naphtochinon (I), das Mononitrosonaphtoresorcin (II) aus Oxynaphtochinon u. Hydroxylamin, die Dinitrosoverb. (III) aus der Mononitrosoverb. durch HNO_2. Für Formel II spricht die Erfahrung von ZINCKE u. THELEN (B. **17**. 1809), wonach Phenylhydrazin mit dem dem Hydroxyl benachbarten O reagiert, auſserdem die Analogie mit dem Nitrosoresorcin.



Oxynaphtochinonmonoxim (*Mononitrosonaphtoresorcin*), $C_{10}H_5(O.NOH)OH$, gelbe Nadeln aus verd. h. Eisessig, kl. in W., ll. in A., unl. in Ä., zieht auf gebeizten Stoffen, die Darst. kann unter Anwendung von hydroxylaminsulfosaurem Kali erfolgen (RASCHIG **88**. 246), welches als „Reduziersalz" von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik dargestellt wird; *Dinitrosonaphtoresorcin*, $C_{10}H_4(O.NOH)_2 + H_2O$, Blättchen aus A., Zersetzungspunkt 165°, bei der Reduktion entsteht ein Amidooxynaphtochinon, die Amidonaphtalinsäure von MERZ und WEITH (H. III. 117). (B. **22**. 1342—47. 27/5. [16/5.] Mühlhausen i. E. Chem. Schule.) WAGNER.

St. v. Kostanecki, *Zur Kenntnis der beizenfärbenden Farbstoffe.* Vf. hat **88**.

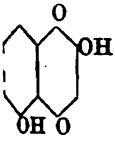
103 mitgeteilt, daſs oxydische Beizen von solchen phenolartigen Earbstoffen angefärbt welchen, welche zwei Hydroxyle in o-Stellung enthalten. Dies wird neuerdings am Nitrobrenzcatechin:

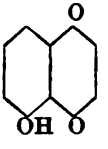


(H. II. 582) bestätigt. Daſs nnr Nitrosophenole, welche zugleich o-Chinonoxime sind, auf Beizen ziehen, wurde am Anthrachinonoxim, Phenanthrenchinonoxim und Retenchinonoxim geprüft und richtig gefunden. Vf. stellt ferner als Regeln auf: 1. *o-Chinondioxime* sind beizenziehende Farbstoffe (geprüft an o-Naphtalindioxim (B. **17**. 2066), welches färbt und an p-Naphtalin- und p-Benzoldioxim, welche nicht färben), 2. *o-Oxyoxime* sind beizenziehende Farbstoffe. Diese zweite Regel wird durch das Verhalten des Dioxims vom Dioxychinon, sowie des Oxynaphtochinonmonoxims (s. vor. Ref.) bestätigt. desgl. durch das negative Verhalten des Juglonmonoxims, bei welchem Hydroxyl u. Isonitrosogruppe verschiedenen Kernen angehören. Da sowohl:

OH (1)	als	OH (1)	als	NOH (1)
NOH (2)		OH (2)		NOH (2)

tinctogene Gruppen sind, so scheinen sich Hydroxyl und Isonitrosogruppen ersetzen zu können. Dann müssen, wie o-Nitrosophenole $\frac{OH\,(1)}{NOH\,(2)}$ auch o-Chinone $\frac{O\,(1)}{OH\,(2)}$ gebeizte Baumwolle anfärben. Thatsächlich ist dies, wenn auch nur sehr schwach beim Oxynaphtochinon und Oxyjuglon (I) der Fall, nicht aber beim verschieden-kernigen Juglon (II), freilich auch nicht bei Oxythymochinon. Kräftigere Farbstoffe sind die Körper, welche die Atomgruppe $\frac{OH\,(1)}{O\,(2)}$ zweimal enthalten, man kann aber solche Körper als o-Chinonderivate auffassen. (B. **22**. 1347—53. 24/5. [16/5.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.] WAGNER.

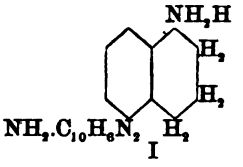




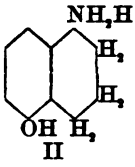
Eugen Bamberger und **John Hoskyns-Abrahall**, *Über 1—5-ac-Tetrahydronaphtylendiamin.* (*9. Mitteilung über Hydronaphtylamin*). Die Verb. wurde als Durchgangspunkt zur Darst. von ac-Tetrahydro-α-naphtylamin (vgl. **89**. I. 538) verwendet, und hat besonderes Interesse, weil eine Amidogruppe dem hydrierten, die andere dem nichthydrierten Kerne angehört. Es zeigt deshalb die Verb. sowohl die Eigenschaften eines ac- als eines ar-Tetrahydroamins.

ac-1-5-Tetrahydronaphtylendiamin, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$, F.$_{80}$ 77°, K. 264°, schwer flüchtig mit Wasserdampf, Prismen aus Ä., Nadeln aus Lg., ll., wl. in k. Lg., die Salze sind ll. in W. und gut krystallisierbar, $C_{10}H_{14}N_2,H_2SO_4 + 2H_2O$, Prismen aus W., asymmetrisch 0,8239 : 1 : 0,8285, $\alpha = 66°\,35'$; $\beta = 95°\,39'$ $\gamma = 97°\,50'$; $C_{10}H_{14}N_2$. 2HCl, rhombische Prismen aus W., 0,574 : 1 : 0,906. (B. **22**. 943—51. 13/5. [30/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WAGNER.

Eug. Bamberger und **Joh. Bammann**, *Weiteres über ac-1,5-Tetrahydronaphtylendiamin und über ac-Tetrahydro-α-naphtylamin. (10. Mitteilung über Hydronaphtylamin.* Vgl. das vor. Referat.) *Diacetyl-ac-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin*, $C_{10}H_{10}(NHC_2H_3O)NHC_2H_3O$. 1. Prismen aus A., F. 262°, ll. in A., zl. in Chlf., weniger in Ä., Benzol, wenig löslich in W., die Verb. nimmt kein Br auf; *ac-tetrahydro-1.5-amidonaphtylsulfocarbaminsaures ac-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin*, $CS\langle^{NH.C_{10}H_{10}(NH_2)}_{SH\,NH_2.C_{10}H_{10}(NH_2)}$, F. 145°; *Diamidodi-ac-tetrahydro-1,5-naphtylsulfoharn-*

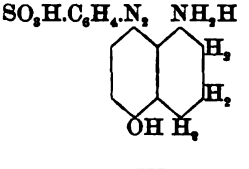


I

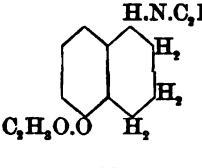


II

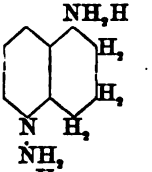
stoff, $CS<^{NH\,.\,C_{10}H_{10}(NH_2)}_{NH\,.\,C_{10}H_{10}(NH_2)}$. *Diamido-ac-ditetrahydro-1,5-naphtylharnstoff*, $CO<^{NH.C_{10}H_{10}(NH_2)}_{NH.C_{10}H_{10}(NH_2)}$, ll. in A.; *Di-ac-Tetrahydro-1,5-naphtyldisulfoharnstoff*, $CS[NH.C_{10}H_{10}(NH)]_2CS$, F. 175° unter Zers., ll. in A.; *Ac-Tetrahydro-1,5-amidonaphtylazo-β-naphtylamin* (I), orangerote Prismen, F. 260° unter Zers., wl. in W., ll. in A.; *Ac-Tetrahydro-1,5-amidonaphtol* (II), Nadeln aus W., Blätter aus den aromatischen Amidogruppen sind durch Einklemmung von den alicyclischen geschieden; *Sulfophenylazo-ac-tetrahydro-1,5-amidonaphtol* (III), citronengelbe Rosetten aus h. W.; *ac-Tetrahydro-1,5-diacetylamidonaphtol* (IV), Nadeln aus



III



IV



V

verd. Essigsäure, F. 151—151,5°, wl. in k., ll. in h. W., sll. in A., kl. in Ä.; *ac-Tetrahydro-1,5-amidonaphtylhydrazin* (V), Chlorhydrat, Prismen aus verd. HCl, Tafeln aus W., F. 268° (i. B.); *ac-Tetrahydro-α-naphtylamin*, $C_6H_4<^{CH(NH_2)—CH_2}_{CH_2——CH_2}$, aus dem vorigen durch Kochen mit $CuSO_4$-Lsg., fl., K. 246,5°, l. in W., unl. in NaOH, $C_{10}H_{11}NH_2.HCl$, Nadeln, $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, zll. in W., orangegelbe Prismen, F. 190° unter Zers.; $C_{10}H_{11}.NH_2.HNO_3$, Nädelchen aus W., F. 138—139°, beständig gegen sd. W. Carbonat, Nädelchen, Pikrat, Nadeln aus h. W.; *ac-Acetyltetrahydro-α-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}.NH.C_2H_3O$, Nadeln aus stark verd. A., F. 148—149°, wl. in k., l. in h. W., ll. in A., Eisessig; *Diazobenzol-ac-α-tetrahydronaphtylamin*, $C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_{11}$, dessen Pikrat, $C_{22}H_{20}N_6O_7$, schwefelgelbe Nadeln aus W., F. 229 bis 230° unter Zers., unl. in Ä., ll. in A., zl. in sd.. wl. in k. W. (B. **22**. 951—68. 13/5. [30/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WAGNER.

Eug. Bamberger u. **Rud. Müller**, *Über Hydrierung alkylierter β-Naphtylamine* (*11. Mitteilung über Hydronaphtylamine*). Während die bisherigen Unterss. sich auf primäre Naphtylamine beschränkten, sind dieselben nun auf sekundäre und tertiäre, nämlich auf die Monoäthyl- und Dimethylnaphtylamine ausgedehnt worden. Bei der Reduktion werden stets Gemische von alicyclischen und aromatischen Tetrahydrobasen erhalten, welche durch mehrmals wiederholte Ausfällung der alicyclischen Basen aus Ligroinlösung mit CO_2 getrennt werden. Das Verhalten der Basen ist das früher eingehend geschilderte (**88**. 753), bemerkenswert ist aber, dafs die alicyclische Imidogruppe $C<^{H}_{NH.R}$ sich insofern normal verhält, als sie, wenngleich langsam, nitrosierbar ist. Die Nitrile der alicyclischen Sekundärbasen sind in neutraler Lsg. gegen sd. W. beständig und gehen nicht in Nitrosamine über.

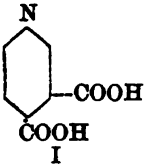
ac-Tetrahydromonäthyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_{11}NHC_2H_5$. K_{734}. 267°, K_{23}. 153°, D_{15}. 0,998; $C_{10}H_{11}.NHC_2H_5.HCl$. Prismen aus W., Nadeln aus Chlf. durch Lg., ll. in W., A., Chlf., unl. in Lg., wl. in HCl, welche es aus wss. Lsg. in Blättchen fällt; F. 223,5°. $C_{10}H_{11}NHC_2H_5.HNO_3$, wl. in k. W., Nadeln oder Blättchen aus W., F. 184°; $C_{10}H_{11}NHC_2H_5 . HNO_3$. Nadeln aus W., F. 180°; $C_{10}H_{11} . NH . C_2H_5$.

$C_6H_2(NO_2)_3OH$, hellorangerote Nadeln, F. 183,5°, ll. in W. u. A.; $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5)_2$. H_2PtCl_6, orangegelbe Sternchen aus W., F. 204°; $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5)_2(COOH)_2$. Nadeln aus W.; *ac-Acetyltetrahydroäthyl-β-naphtylamin*, $C_{14}H_{19}NO$, fl. K_{718} 328°.; *ac-Nitrosotetrahydroäthyl-β-naphtylamin* $C_{10}H_{11}N(NO).C_2H_5$; *Diazobenzoltetrahydro-β-äthylnaphtylamin*, $C_6H_5.N_2.NC_2H_5.C_{10}H_{11}$, gelbe sechsseitige Tafeln, F. 58°; *ar-Tetrahydromonäthyl-β-naphtylamin*, K_{724}. 291,5°. Chlorhydrat. Nadeln aus W., F. 173,5°, wl. in HCl, dadurch aus W. in Blättchen fällbar, und Platindoppelsalz, eigelbe Nädelchen; *ar-Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}.N(CH_3)_2$, K_{718}. 287°, K_{22}. 168°, Chlorhydrat, sehr hygroskopisch, Quecksilbersalz. Nadeln aus h. W., F. 127,5°; *ac-Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin*. K_{22}. 166,5°, Chlorhydrat. Nadeln; *ac-p-Tolyl-β-naphtylamin*, Blätter aus h. W., F. 44°, K_{18} 93°. (B. **22**. 1295—1311. 27/5. [10/5.]. Münchner Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

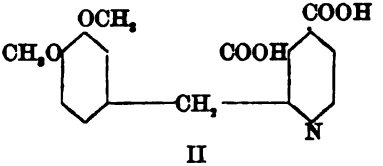
Eugen Bamberger unn **H. Helbig**. *Über Hydrierung sekundärer und tertiärer Alkylderivate des α-Naphtylamins. 12. Mitt. Über Hydronaphtylamin.* (Vergl. vor. Ref.). Bei der Reduktion der Derivate des α-Naphtylamins entstehen ausschliefslich aromatische Hydrobasen.

ar-Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin, $C_{10}H_{11}NHC_2H_5$, wl. in W., ll. in organ. Fl. K_{711}. 286—287° (Th. in D.), $C_{10}H_{11}NH.C_2H_5.HCl$, Prismen aus W., F. 118°, ll. in W., $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5.HCl)_2PtCl_4$, goldgelbe Blättchen, wl. in k. W.; *Tetrahydronitroso-α-äthylnaphtylamin*, $C_{10}H_{11}N(NO)C_2H_5$; *Tetrahydro-p-nitrosoäthylnaphtylamin*, $C_{14}H_{16}N_2O$, messinggelbe Nadeln, F. 119°, aus dem vorigen mit A. (vergl. FISCHER und HEPP **88**. 469); *ar-Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin*, $C_{14}H_{17}N$, K_{721}. 261—262°, Jodmethylat, $C_{10}H_{11}N(CH_3)_3J$, Prismen, F. 164,5°, ll. in A. und h. W., wl. in k. W., nl. in Ä. *α-Dimethylnaphtylamin* siedete bei 711 mm und 274,5° (Th. in D.), Blaufärbung mit $FeCl_3$ (LANDSHOFF H. III. 395) war nicht zu erhalten. *α-Äthylnaphtylamin* sd. bei 303° (Th. in D.) und 722,5 mm. (B. **22**. 1311—17. 27/5. [10/5.] Münch. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

G. Goldschmiedt und **H. Strache**, *Zur Kenntnis der o-Dicarbonsäuren des Pyridins*. Wie aus Phtalsäure und Chinolinsäure (BERNTHSEN, **78**, 797) lassen sich auch aus *Cinchomeronsäure* (I) und *Papaverinsäure* (II) Anhydride und Imide gewinnen.



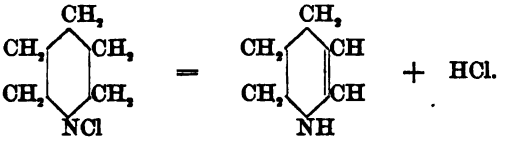
I



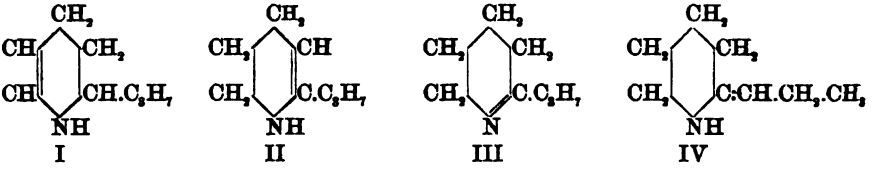
II

Cinchomeronsäureanhydrid bildet sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (sechsseitige Tafeln, F. 76—77°). Es sublimiert unzers., geht durch Behandlung mit Alkoholen in die Monoalkylester über (Monoäthylester, Tafeln, F. 131—133°, Monomethylester, F. 152—154°), und liefert mit trockenem Ammoniak cinchomeronaminsaures Ammon $C_5H_3N<\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\end{matrix}$ (F. 228—229°). Die freie *Cinchomeronaminsäure* schm. bei 237° unter Gasentwickelung. Beim Erhitzen des Ammonsalzes der Chinchomeronsäure wird das Imid erhalten, welches aus h. W. krystallisiert (F. 229—230°). — *Papaverinsäureanhydrid* bildet Nadeln (F. 169—170°) und sublimiert unzersetzt. Beim Kochen mit Äthylalkohol entsteht der Monoäthylester (F. 187—188°). Gasförmiges Ammonick fällt aus der Lsg. des Anhydrids in Bzl. papaverinaminsaures Ammoniak. (MCh. **10**. 156—160. 30/5. [21/3*.] Wien. Univ.-Lab. BARTH.) WISLICENUS.

Eug. Lellmann, *Über die Coniceïne*. Das gechlorte Piperidin, welches Vf. aus Piperidin und Chlorkalk erhielt, geht leicht in sekundäres Piperidein (s. u.) über.

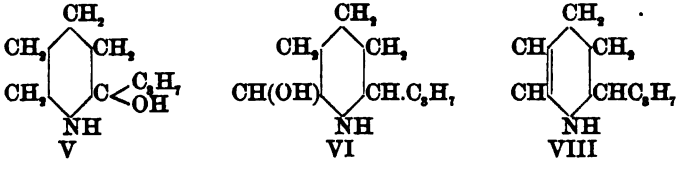


Vf. teilt vorläufig mit, daſs auch α-Methylpiperidin und Coniin sich ebenso verhalten. Für das Coniceïn würde sich nach Analogie mit obigem Piperidin die Formel I oder II ergeben, und zwar ist Formel II wahrscheinlicher, weil die optische Aktivität



I II III IV

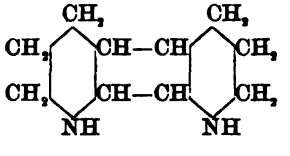
des Coniins im Coniceïn verschwindet. Es scheint dieses Coniceïn mit HOFMANN's γ-Coniceïn identisch zu sein. Für HOFMANN's α- u. β-Coniceïn stellt Vf. die Formel III u. IV auf, deren Richtigkeit geprüft werden soll. Er geht bei dieser Annahme von der Erörterung der beiden möglichen Conydrinformeln V u. VI aus, der letzteren würde die



V VI VIII

Polymerisation erwarten lassende Formel für sekundäres Coniceïn entsprechen, die erste Formel erscheint wahrscheinlicher, weil α- u. β-Coniceïn nicht polymerisierbar erscheinen. (B. **22**. 1000—4. 13/5. [11/4.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eugen Lellmann und **R. Schwaderer**, *Über Piperideïn und Dipiperideïn.* Piperideïne (Tetrahydropyridine) sind bisher aus Hexahydroverbb. mit Br gewonnen worden, die isomeren, nicht substituierten sind noch unbekannt. Vff. erhielten einen derselben aus Piperylenchlorstickstoff und Alkali. Die feste Verb. ist aber polymer, wie in RAOULT's Methode nachgewiesen wurde, aufserdem auch durch die Bild. des Thioharnstoffes, $C_{17}H_{28}N_2S$, aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Phenylsenföl, welche Verb. beim Schm. in Anilin und $C_{11}H_{16}N_2S$ (?) zerfällt. Möglich sind zwei sekundäre Piperideïne, also vier Dipiperideïne. Vff. erachten für ihre Verb. die Formel:



für wahrscheinlich. Es spaltet nämlich der erwähnte Thioharnstoff leicht Anilin ab, was auch bei den Verbb. aus Phenylsenföl und Phenylendiamin der Fall ist, wenn dieselben der o- oder p-Reihe angehören, wenn man also annehmen kann, daſs beide Amidogruppen an miteinander verbundenen C-Atomen haftend gedacht werden können. Ein derartiges Verhältnis findet nur bei der mitgeteilten Dipiperideïnformel statt. Durch Einw. von Bromkalk auf Piperidin entsteht ein dem Chlorpiperidin sehr ähnlicher Körper.

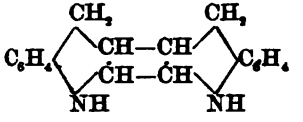
Dipiperideïn, $C_{10}H_{16}N_2$, F. 61°, K. wegen Dissociation nicht bestimmbar, wl. in W., sll. in A., Ä., Bzl., Eisessig, Chlf., wahrscheinlich monosymmetrisch, 0,49695 : 1 : 1,0489, $\beta = 65°30'20''$; *Dipiperideïnthioharnstoff*, $C_{17}H_{28}N_2S$, Nadeln aus A., F. 143—144°, unter Bräunung. (B. **22**. 1318—28. 27/5. [11/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) Wg.

Eugen Lellmann und **R. Schwaderer**, *Über einige Derivate des Piperideïns und des Dipiperideïns* (vergl. vor. Ref.). Beim Auflösen in HCl scheint Spalt. des

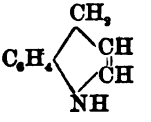
piperideïns einzutreten und sich das *Piperideïnchlorhydrat*, $C_5H_9N.HCl + H_2O$, F. bei rsichtigem Erhitzen 150°, zu bilden; Essigsäureanhydrid spaltet unt. Bild. von *Acetyl-peridein*, $C_5H_9N.CO.CH_3$, K. 219,5—220,5°, $D.^{16.4}$ 1,0531; *p-Nitrobenzylchlorid* erzeugt *-p-nitrobenzyldipiperideïn*, welches durch HCl gespalten wird, $(C_5H_9N.CH_2C_6H_4.NO_2)_2$, rubinrote Nadeln, F. 120,5°; mit CS_2 entsteht die Verb. $C_{10}H_{18}N_2.CS_2$, welche n Gegensatze zur Verb. von Piperidin mit CS_2 gegen Säuren beständig als Dipi-rideïnderivat aufgefafst wird, Nadeln, F. 150° unter Zers. Das Piperideïnchlor-ydrat geht durch Sn und HCl leicht in Piperidin über, die Base selbst wird durch -Amalgam nur schwierig reduziert, auch hieraus vermutet Vf., dafs im Chlorhydrat e einfache Base vorhanden ist. Die Base $(C_{45}H_9N)_2$ nimmt bei Einw. von Acetat ei Atome O auf, aus $AgNO_3$ nur ein Atom, die Oxydationsprodd. waren noch icht fafsbar. (B. **22**. 1328—36. 27/5. [11/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eugen Lellmann, *Über die Polymerisation von Verbindungen, welche unter einander doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten.* Vf. bespricht die bekannten olymerisationen, welche der des Piperideïns ähneln. Er rechnet dazu die Bildung on Tripyrrol und Diisopropyldipyrrol (**89**. I. 191), die des Diconicеïdins und des ydrochinolins, dessen Molekulargewicht nach RAOULT bestimmt und der Formel $(C_9H_7N)_2$ entsprechend gefunden wurde. Die Analogie mit dem Dipiperideïn veran-afst die Annahme der Formel I für Bidihydrochinolin und der Formel II für ihydrochinolin:

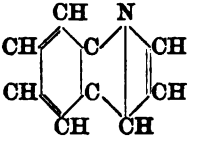
I



II

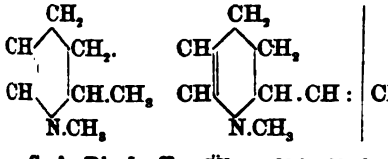


III



Schliefst man Umlagerung aus, so ist die Bild. eines derartigen Hydroproduktes ur bei Annahme der Formel III für Chinolin möglich, und hält es Vf. für möglich, ie Bild. dimolekularer Dihydrokörper zur Auffindung transversaler Bindung in Pyri-inringen zu verwenden. Für die Polymerisation ist die Gruppe CH : CH.NH, also as Vorhandensein von H am Stickstoff nicht notwendig, auch CH : CH.NX kann Polymerisation verursachen, wenngleich weniger leicht. Es erhellt dies aus dem Ver-halten des p-Nitrobenzylpiperideïns (s. vor. Ref.). (B. **22**. 1337—41. 27/5. [11/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Alfred Einhorn, *Die Überführung des Anhydroecgonins in Pyridin.* Salzsaures Anhydroecgonin (5 g) wurde mit konz. HCl (19 ccm) 8 Stdn. lang auf 270—280° er-hitzt, die Spaltungsprodd. waren aufser Kohle und Kohlenwasserstoffen Chlormethyl, NH_3, $CH_3.NH_2$ und andere Basen. Unter letzteren befand sich eine sekundäre, die, mit Zn-Staub destilliert, Pyridin liefert und im übrigen noch näher untersucht wird, und eine tertiäre. Diese, $C_7H_{13}N_4$, Öl, Goldsalz, $C_7H_{13}N.AuCl_4$, Nadeln, F. 212°, wahrscheinlich monoklin, fafst Vf. als n-Methyltetrahydro-α-Picolin auf, so dafs die Spaltung:



des Anhydroecgonins an der Stelle der doppelten Bindung der früher ihm gegebenen Formel erfolgt. (B. **22**. 1362—68. 27/5. [17/5.] Aachen. Organ. Laborat. d. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff, *Über Chinolinderivate aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester.* Die Darst. des o-Nitrobenzoylmalonsäureesters geschah nach der Vorschrift (B. **17**. 2796), nur wurde ein Überschufs von Malonsäureester und hiermit Verzögerung der

Krystallisation vermieden, und ferner wurde aus den Mutterlaugen noch vorhandener Ester als Kaliumverb. $NO_2.C_6H_4.CO.CK.(CO_2.C_2H_5)_2$ (orangegelbe Nädelchen) gefällt. Die a-Lsg. des Esters wird durch einen Tropfen Eisenchlorid tief blutrot gefärbt. Aus konz. Lsgg. ausgeschiedene Eisenverb. hat die Zus. $Fe(C_{14}H_{14}NO_7)_3$. Die Kaliumverb. giebt mit Calciumchlorid und Bleinitrat gelbe Fällung, mit Quecksilberchlorid, Zinksulfat weiße Fällung u. a. m. Die *Reduktion* des Esters wurde unter Vermeidung jeglicher Erwärmung und unter Ausschluß des W. ausgeführt, und zwar a. mit *Zink* und *Salzsäure*. In die absolut alkoh. Lsg. des Esters wurden Zinkblechabschnitte gegeben, dann mit Eis gekühlt und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Reduktionsprodukt: wahrscheinlich *α-Äthoxy-γ-hydroxy-β-chinolincarbonsäureäthylester*: $C_6H_4<^{C(OH)=C.CO_2.C_2H_5}_{N=C.OC_2H_5}$ (F. 107°, l. in Ä. und Bzl., violette Färbung mit Eisenchlorid). Mit *Zinkstaub und Essigsäure*. Reduktionsprodd.: 1. Ein Körper der Zus. $C_{24}H_{24}N_2O_9$ (F. 150°, farblose Nadeln, violette Färbung mit Eisenchlorid), ist wahrscheinlich ein Gemenge des Esters $C_{14}H_{15}NO_4$ (F. 107°) mit der unbeständigen *Amidobenzoylmalonsäure*, $C_{10}H_9NO_5$. 2. Ein Körper vom F. 110°. 3. Ein Körper der Zus. $C_{22}H_{20}N_2O_9$ (F. 163°, lange farblose Nadeln, violette Eisenchloridreaktion). Derselbe ist wahrscheinlich ebenfalls ein Gemenge, und zwar des *sauren Esters der Äthoxychinolincarbonsäure*, $C_{12}H_{11}NO_4$, mit der Säure $C_{10}H_9NO_5$. Alle Anteile vom F. 147 bis 156° zers. sich bei 190° unter stürmischer Gasentwickelung. Bei späteren Reduktionsverss. mit größeren Mengen konnte der F. des erhaltenen Körpers bis auf 175° erhöht werden, und wurde bei versuchter Trennung des Gemisches mittels Salze festgestellt, daß das beständigste Zersetzungsprod. desselben *Dioxychinolin* ist. Die mit Ammoniak neutralisierte Lsg. des Gemisches liefert mit Salzlösungen meist deutlich krystallinische Niederschläge. Hierbei wurde wahrscheinlich das *Silbersalz der Dioxychinolincarbonsäure* erhalten, und außerdem gelang es, durch fraktionierte Krystallisation des Calciumsalzes das Gemisch in Anteile von den FF. 186°, 163—167° und 150—160° zu zerlegen, so daß wohl noch die Dioxychinolincarbonsäure wird isoliert werden können. Letztere geht mit heißer Salzsäure offenbar leicht in Dioxychinolin über, welche vom Vf. isoliert wurde. Zur Gewinnung dieses Dioxychinolins führte Vf. eine weitere Reduktion des Esters mit Zinn und Salzsäure (D. 1,160) unter Erhitzen auf dem Wasserbade durch, wobei Kohlenäureentwickelung auftrat und schließlich reines *α-γ-Dihydroxychinolin*:

$C_6H_4<^{C(OH)=CH}_{N=COH}$ (F. über 320°), identisch mit dem von BAEYER und BLOEM (B. **15**. 2151) und von FRIEDLÄNDER und WEINBERG (B. **15**. 2683) erhaltenen, resultierte. Neben diesem entstand noch *α-Äthoxy-γ-hydroxychinolin*, $C_{11}H_{11}NO_2$ (F. 228°, farblose Nadeln). Indigoabkömmlinge entstanden nicht und scheint die Tendenz zur Bildung von Chinolinderivaten bei der fraglichen Reduktion die Entstehung der ersteren zu verhindern. Vf. fand das Verhalten des α-γ-Dioxychinolins mit den früheren Angaben übereinstimmend. Erkannt wird dasselbe durch die grüne Lsg., welche Ammoniak mit dem orange gefärbten *Nitrosodioxychinolin* (F. 208°) liefert. Letzteres ist identisch mit dem Oxim des Chinisatins und giebt in alkoh. Lsg. mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat versetzt, eine Farbenwandlung von Blau nach Violett, wonach sich ein braunes Pulver ausscheidet. Essigsäure fällt aus der violetten Lsg. ein braunes Pulver aus, das beim Behandeln mit Ammoniak, Essigsäure etc. ein zinnoberrotes Pulver, $C_{18}H_{12}N_4O_4$, liefert, dessen Natriumsalzlsg. ungebeizte Baumwolle feurig orangegelb färbt. (Gegen Säuren ziemlich beständig.) Die Reduktion der monosubstituierten Nitrobenzoylmalonsäureester verläuft in ähnlicher Weise. (A. **251**. 360 bis 384. 17/4. [Jan.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) WACHTER.

Nik. von Klobukow, *Über das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Morphinverbindungen in Benzol, Eisessig und Wasser*. Entgegen einer Angabe RAOULT's

zeigte wasserfreies *Morphin*, $C_{17}H_{19}NO_3$, in Eisessig vollkommen normale Gefrierpunktserniedrigungen; ebenso verhielt sich das bisher nicht untersuchte *Methylmorphimethin* in Bzl. und in Eisessig, sowie *Acetylmethylmorphimethinisomethylat* in Eisessig. Wasserhaltige Morphinpräparate lieferten für die Molekularerniedrigung doppelte Werte, woraus erfolgt, daſs das W. in Lsg. vollständig abgespalten wird. Salzsaures und essigsaures Morphin verhielt sich in Eisessig normal; in W. dagegen waren die Molekularerniedrigungen nahezu die doppelten, ganz im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation, wonach die Salze in wss. Lsg. in ihre Ionen zerfallen. (ZP. 3. 476—81. 21/5. [16/4.] Lab. d. techn. Hochsch. München.) NERNST.

C. Liebermann, *Zur Geschichte der Cocabasen.* Rekapitulation der Arbeiten des Vf.'s über diesen Gegenstand (vgl. LIEBERMANN, **88.** 1310; LIEBERMANN und GIESEL **89.** I. 105; LIEBERMANN (**89.** I. 105); FRANKFELD **89.** I. 221; LIEBERMANN **89.** I. 221; LIEBERMANN und DRORY **89.** I. 589; LIEBERMANN und BERGAMI **89.** I. 540.) BODLÄNDER.

P. Cazeneuve und **L. Hugounenq**, *Über das Homopterocarpin und das Pterocarpin des Sandelholzes.* (An. [5.] **17.** 113—28. C. **88.** 1549.) ARENDT.

Robert Leipen, *Notizen über das Caffeïn.* Die Oxydation des *Caffeïns* mit Ozon geht in gleicher Weise vor sich wie die schon früher bekannte Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, indem als Reaktionsprod. *Dimethylparabansäure*, NH_3, Methylamin und CO_2 entstehen. Auf *Theobromin* wirkt Ozon nur sehr langsam ein. — Wird Caffeïn mit einer Oxalsäurelsg. erhitzt, so entsteht eine Lsg., welche beim Abkühlen farblose Krystallnadeln von *oxalsaurem Caffeïn*, $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$, abscheidet. Es läſst sich aus h. W. umkrystallisieren und unterscheidet sich somit durch seine Beständigkeit von den Salzen des Caffeïns mit anorganischen und Fettsäuren, welche durch Wasser zers. werden (MCh. **10.** 184—189. 30/5. [4/4*.]. Prag. Univ.-Lab. MALY.) WISLICENUS.

W. Kerstein, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrastins* (vgl. FREUND **89.** I. 433. 845). Das Hydrastin, von DUVANS in dem Rhizom von Hydrastis canadensis (L.), einer Ranunculacee, entdeckt, hat nach KRAUT u. anderen Forschern die Zus. $C_{22}H_{23}NO_6$, nach EYKMAN und andere Forscher dagegen $C_{21}H_{21}NO_6$. Das vom Vf. untersuchte Hydrastin wurde zum Teil aus der Wurzel gewonnen, indem dieselbe mit Essigsäure gekocht, hierauf das Berberin als schwefelsaures Salz und dann mittels Ammoniak neben anderen Prodd. das *Hydrastin*, $C_{21}H_{21}NO_6$ (F. 132°, farblose Krystalle) ausgeschieden wurden. Salze des Hydrastins sind: a. *HCl-Salz*, $C_{21}H_{21}NO_6.HCl$, mikrokrystallinisch, weiſs; b. *HBr-Salz*, weiſs, mikrokrystallinisch; c. *HJ-Salz*, gelbbraun, u. a. m.

Aus den Oxydationsprodd. und aus anderen Erscheinungen ergiebt sich die Verwandtschaft des Hydrastins mit Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, welch letzteres drei Methoxylgruppen enthält, während das Hydrastin nur zwei Methoxylgruppen besitzt, so daſs nach E. SCHMIDT das Narcotin ein methoxyliertes Hydrastin ist. Bei der Oxydation des Narcotins mit Chromsäure entstehen als Spaltungsprodd. *Opiansäure*, $C_{10}H_{10}O_5$ (F. 145°, farblose Nadeln, enthält zwei Methoxylgruppen), und *Cotarnin*, $C_{12}H_{13}NO_3$ (enthält eine Methoxylgruppe), während bei der Oxydation des Hydrastins nach E. SCHMIDT und FR. WILHELM neben Opiansäure das *Hydrastinin*, $C_{11}H_{11}NO_2$ (keine Methoxylgruppe vorhanden) erhalten wurde. Ferner liefert das Narcotin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lsg. *Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6 + 2^1/_2H_2O$ (F. 164—165°, farblose Krystalle), und *Cotarnin*, und ist diese Hemipinsäure mit der aus Hydrastin und Berberin auf gleiche Weise gewonnenen identisch. In saurer Lsg. mit Kaliumpermanganat oxydiert, liefert Narcotin ebenfalls wie Hydrastin Opiansäure und wahrscheinlich Cotarnin. Im Wasserstoffstrome destilliert, spalten sich sowohl Narcotin, als auch Hydrastin in Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$ (F. 102°), und Trimethylamin. Dagegen

zeigen beide Körper bei der Einw. von Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Wasser unter Druck, verd. Schwefelsäure keine Übereinstimmung. Mittels Kalilauge erhält man aus Hydrastinjodäthyl das *Äthylhydrastin*, $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$ (F. 127°, zitronengelbe Krystalle). Jod spaltet Hydrastin in Opiansäure und Hydrastonin, aus dessen Jodid, resp. Hydroxyd durch Kochen mit Barytwasser allein kein Formaldehyd abgespalten wird, wodurch sich dasselbe von dem Tarconinmethyljodid unterscheidet. Schliefslich sei noch erwähnt, dafs es Vf. gelang, aus der Wurzel von Hydrastis canadensis aufser dem Berberin und Hydrastin noch *Phytosterin*, $C_{26}H_{44}O + H_2O$ (F. 133°, Blättchen) zu isolieren, dessen Essigsäureanhydridlsg. als charakteristische Rk. beim Eintropfen von konz. Schwefels. vorübergehend rot und dann intensiv blau gefärbt wird. (ZHa. **61**. 565—602. 2/5. [Jan.] Marburg. Pharm.-chem. Lab.) WACHTER.

E. Drechsel, *Zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Caseïns.* In einer vorläufigen Mitteilung giebt Vf. die Resultate, welche er bei Wiederholung der HLASIWETZ und HABERMANN'schen Verss. — Einwirkung konz. Salzsäure beim längeren Kochen (3 Tage) auf das Caseïn, den Eiweifsstoff der Milch — erhalten hatte. Setzt man bei dieser Rk. noch Zinnchlorür hinzu, so erhält man als krystallisierbare Substanzen: Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Ammoniak, während aus den Mutterlaugen früher keine krystallisierbaren Substanzen gewonnen werden konnten. HORBACZEWSKI fand unter den Zersetzungsprodd. auch Schwefelwasserstoff, und SCHÜTZENBERGER bemerkte beim Erhitzen von Eiweifskörpern mit Barythydrat aufser den genannten Prodd. noch Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Vf. unterwarf nun bei Wiederholung dieser Verss. die Mutterlauge einer genaueren Prüfung, fällte aus derselben mittels Phosphorwolframsäure ein Basengemenge, welches, in Freiheit gesetzt, über Schwefelsäure krystallin. erstarrte. Dieses Basengemenge liefert folgende *Platinchloriddoppelsalze*: $C_7H_{14}N_2O_2PtCl_6 + 4H_2O$ (rotgelbe Prismen, färbt sich bei 110° braun) und $C_8H_{16}N_2O_2Cl_2.PtCl_4 + H_2O$ (heller gefärbt als das andere). Aufser diesen beiden Basen, welche anscheinend homolog sind, ist noch wenigstens eine andere Basis vorhanden, worüber weitere Unterss. angestellt werden. Die Chloride sind bei 150° gegen konz. Salzsäure beständig, werden dagegen beim Erhitzen mit konz. Barytw. auf 120—150° unter Abscheidung von Bariumcarbonat zersetzt und sind also die oder eine Quelle der Kohlensäure, welche SCHÜTZENBERGER fand. Diese Verss. eröffnen ein weites Feld zur Bearbeitung, und behält sich Vf. dieses Gebiet vor. (Jpr. **39**. 425—29. 18/5. [Ostern.] Leipzig.) WACHTER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Karl Cerný, *Untersuchung der Trinkwässer von Pardubitz.* Untersucht wurden 41 Brunnenwässer. Die Menge gelöster fester Stoffe betrug 321 bis 2860 mg im Liter und blieb nur bei 9 Wässern unterhalb der erlaubten Grenze, 8 Wässer gaben 1000 bis 2860 mg. Die Härte war 9,68—17,73°, der Chlorgehalt 14,2—411,8° und mit Ausnahme von 2 Wässern stets oberhalb der hygien. Grenze. Wo lockerer Boden war, ist der Salpetersäuregehalt im Verhältnis zur organischen Substanz bedeutend und beträgt bis 722,5 mg; nur 8 Wässer entsprachen in dieser Beziehung den gewohnten Anforderungen. Der Ammoniakgehalt betrug im Maximum 6,5 mg, salpetrige Säure 11,6 mg. In einem W. wurde H_2S gefunden. Zum Schlufs giebt Vf. Andeutungen, wie die Gebrauchswässer und Abfallstoffe abgeleitet und die Brunnen eingerichtet werden sollen. (LCh. **13**. 55. Novbr. 88., aus einer im eigenen Verlage erschienenen Broschüre des Vf.'s.) JANEČEK.

Justyn Karliński, *Über das Verhalten einiger pathogener Bakterien im Trinkwasser.* Angeregt durch die von C. KRAUS (**87**. 542) veröffentlichte Arbeit hat Vf.

mit Innsbruck-Wiltener Leitungs- und Brunnenwasser Versa. angestellt, welche auf Typhus-, Cholera- und Milzbrandbakterien ausgedehnt wurden. Zunächst wird gezeigt, dafs bei 8° — der durchschnittlichen Temperatur der genannten Wässer — ein Anwachsen der Wasserbakterien vor und nach der Sterilisierung des W. beim Stehen desselben stattfindet. Die zur Unters. verwendeten pathogenen Keime waren weder im Stande, sich im W. zu vermehren, noch überhaupt zu leben. Bei Anwendung grofser Mengen von Typhusbacillen, wo die zur Infektion benutzte Anzahl von Keimen 36 000 betrug, vermochten dieselben sich dennoch sechs Tage zu halten, während die Cholerabakterien, die in grofser Zahl eingeführt wurden, ein einziges Mal 72 Stdn., und sporenfreier Milzbrand sich selten auch nur für so lange Zeit halten konnte. Das Absterben der Keime scheint einerseits in den ungünstigen Temperaturverhältnissen, und andererseits in der raschen Vermehrung der Wasserbakterien seine Ursache zu haben. Das vom Vf. benutzte W. war bakterienärmer, als das von KRAUS angewandte, und dadurch scheint es sich auch zu erklären, warum die KOCH'schen Vibrionen sich um einen Tag länger, als bei KRAUS der Fall war, hielten. Die absterbenden pathogenen Mikroorganismen im W. bildeten einen günstigen Moment für die Vermehrungsgeschwindigkeit der Wasserkeime. So z. B. entwickelten sich acht Wasserbakterien in einem Leitungswasser binnen drei Tagen zu 210, und binnen acht Tagen zu 500 Kolonien; dieselben acht Keime, zu denen 9000 Cholerabakterien zugesetzt waren, waren schon nach drei Tagen in 1800 Kolonien, in sieben Tagen in 17 000 Kolonien vertreten.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine Infektion durch Trinkwasser entstehen könne, dürfte man überhaupt nur mit natürlichen und nicht mit künstlichen Verhältnissen rechnen. Hier ist noch zu berücksichtigen, dafs mit organischen Abfallstoffen beladenes W. die Vermehrungsgeschwindigkeit der Wasserkeime begünstigt und so die Entwicklung der pathogenen Keime unterdrücken würde. Viele von den angeblichen Typhusbacillenentdeckungen im Brunnen- und Flufswasser schreibt Vf. der Voreingenommenheit der Forscher und der ungenügenden Differenzierung der gefundenen typhusähnlichen Kolonien zu. (AH. 9. 113—27. Innsbruck. Pathol.-anat. Institut.) PROSKAUER.

Friedrich Strohmer, *Gutachten über ein vom Stadtbauamte der königl. Hauptstadt Olmütz eingesandtes, einem 8,50 m tiefen Versuchsbrunnen in Chwalkowitz entnommenes Wasser.* Das W. enthielt im Liter 301,60 mg Rückstand, 12,2 mg SiO_2, 16,0 mg Fe_2O_3 und Al_2O_3, 96,4 mg CaO, 7,3 mg MgO, 7,45 mg K_2O, 24,79 mg Na_2O, 4,74 mg Schwefelsäure, 5,64 mg Cl, keine N_2O_5, 0,63 mg NH_3, 19,3 mg CO_2 frei, 82,69 mg CO_2 halbgeb., 11,29° Härte, 10,52° temporäre Härte; Kaliumpermanganatbedarf 0,3 mg, Anzahl der Keime 197 im Kubikzentimeter. (Leider ist diese Analyse auch an einem transportierten W. ausgeführt worden, daher die bakteriologische Unters. nach den heutigen Erfahrungen für die Beurteilung nicht benutzbar. D. Ref. Vf. begründet sein Urteil über das in Frage stehende W. an der Hand von Grenzwerten u. erklärt es für ein zu Trink- und gewerblichen Zwecken geeignetes. (Sep.-Mitt. d. chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver.-Rüb.-Zuck.-Ind. Österr.-Ung. **18.** [25/10. 88.] Generalvers. 15. u. 16/5. Triest.) PROSKAUER.

S. Rohn und **H. Wichmann**, *Notiz über einen bemerkenswerten Fall von unreinem Tiefbrunnenwasser.* Fast alle bakteriologischen Grundwasserunterss. ergaben das Resultat, dafs diese W. infolge der Bodenfiltration bakterienfrei sind, auch dann, wenn sie im chemischen Sinne als unrein bezeichnet werden müssen. Die vorliegende Notiz enthält die bakter.-chem. Unters. eines Tiefbrunnenwassers, welches ein Gemisch zweier aus verschiedener Tiefe kommender Zuflüsse vorstellt. Während der eine bei 30 m Tiefe in den Brunnenschacht tritt, quillt das eigentliche Grundw. aus der Tiefe von 168 m.

1 l beider W. enthielt Milligramme:

	30 m	168 m
Gesamtrückstand	875,6	818,0
Cl	38,0	9,1
N_2O_5	84,0	2,8
N_2O_3	0,6	1,3
NH_3	Spuren	20,2
O zur Oxydation erforderlich	3,1	2,2
Kolonien in 1 ccm	6 845	769 780.

Ferner war bei der HANSEN'schen Untersuchungsmethode bei W. von 30 m die Würze in 100%, bei W. 168 m in 40%, das Bier in 13, resp. 7% der angestellten Kölbchen zerstört oder verändert. Im oberen (30 m) W. fiel auch noch der grofse Gehalt an hefeähnlichen Organismen, im unteren das häufige Vorkommen von gärungserregenden und Gelatine verflüssigenden Bakterienarten auf. (Mitt. d. Österr. Vers.-Stat. f. Brau. u. Mälz. Hft. 2; CBk. 5. 642—43.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann u. Christian Nussbaum, *Studien über Kalkmörtel und Mauerfeuchtigkeit.* Zur Best. des freien W. und Hydratwassers des Mörtels diente das Prinzip der GLÄSSGEN'schen Bestimmungsmethode in anderer Anordnung. Das ausgetriebene W. wurde nicht durch den Gewichtsverlust bestimmt, sondern durch Absorption und Wägung direkt ermittelt. (Apparat befindet sich abgebildet). Die Methode von GLÄSSGEN zur Best. des freien W. wird zwar als brauchbar, aber entschieden als unvorteilhafter, als die Methode der Vff. bezeichnet, dagegen gab GLÄSSGEN's Hydratwasserbestimmung um $^1/_8$—$^1/_2$ niedrigere Resultate, als das von den Vff. benutzte Verfahren, bei dem der von freiem W. in CO_2-freiem Luftstrome bei ca. 100° befreite Mörtel geglüht, das entweichende W. aufgefangen und gewogen wird.

Die CO_2 des Mörtels wurde durch Glühen desselben im Gebläse und Abziehen des Verlustes an freiem und gebundenem W. von dem Gesamtverluste ermittelt.

Die Verss. sollten in erster Linie folgende Fragen betreffen: 1. Wie verhält sich der Gehalt an freiem W. in den oberflächlichen und tiefen Mörtelschichten. 2. Wie steht es mit dem Wassergehalte der Steine? 3. Wie grofs ist der Hydratwassergehalt, resp. der Gehalt an W., das mit Ca als $Ca(HO)_2$ auftritt? 4. Wie geht die CO_2-Aufnahme in den verschiedenen Mörtelschichten vor sich? 5. Lassen sich Beziehungen zwischen Austrocknen und CO_2-Aufnahme einer Mauer finden?

Als theoretische Folgerungen aus den Unterss. ergaben sich 1: dafs nasser Mörtel nur Spuren von CO_2 aufnahm. Von 6, 2 bis $^1/_2$% W. findet die CO_2-Aufnahme reichlich statt; es giebt aber auch eine untere Feuchtigkeitsgrenze, bei der keine oder nur eine sehr geringe Wasseraufnahme statthat.

Mörtelschichten in der Nähe des Fufsbodens sind bedeutend feuchter, als die höheren, namentlich auf der Südseite. Der Putzmörtel über den Steinen ist fast ganz allgemein beträchtlich trockner, als der in gleicher Dicke entnommene Putz in den Fugen. Die Nordseite ist überhaupt in ihrer Putzschicht, mit Ausnahme einer einzigen Stelle, nicht unbeträchtlich feuchter, als die Südseite, nur in den alleruntersten Schichten und in den aus gröfserer Tiefe stammenden Proben verschwinden die Differenzen. Von diesen Gesetzen finden zwar einzelne Abweichungen statt, welche aber nicht ihre Bedeutung irgend wie zu erschüttern vermögen. (Schlufs folgt.) (AH. 9. 138—87. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Wilhelm Gintl, *Gutachten über Industrieanlagen. Wollwäscherei.* Anläfslich der Anlage einer Wollwäscherei in Z. wurden mehrfache Klagen wegen Verunreinigung des Baches laut und über die Frage ein Gutachten eingeholt, ob es möglich sei, die Schmutzwässer der Anlage so zu reinigen, dafs die Ableitung derselben in einen Bach zulässig erscheint. Eine Unters. ergab, dafs die Verunreinigungen des Baches nicht

allein dem Abwasser der Wollwäscherei zuzuschreiben waren, sondern auch den Zuflüssen aus den Stollen zweier Kohlenwerke. Die aus der Wollwäscherei herrührende Verunreinigung war 1. eine mechanische (Wollschmutz, Erdreich, organ. u. anorgan. Subst. der Rohwolle u. dgl.) und 2. eine chemische, bedingt durch die in den Weich- und Waschwässern aufgelöste Soda und Seife, durch den Wollschweiſs, welcher in Alkali gelöst war, und durch N-haltige, fäulnisfähige Stoffe. Nach Feststellung der zu bewältigenden Abwässermassen und auf Grund der chem. Unters. der W. wurde als verhältnismäſsig billigste Reinigungsmethode empfohlen, die Schmutzwässer in Gruben durch Sedimentation von den suspendierten Stoffen zu befreien, das geklärte W. auf die Hälfte einzudampfen, indem man es als Speisew. für die zum Spinnereibetriebe erforderlichen Kessel verwendet, oder Pfannen zu diesem Zwecke benutzt u. die eingedampfte Fl. mit roher Essigsäure (Holzessig) zu versetzen, um die Fettsäuren abzuscheiden. Vf. berechnet aus den pro Tag sich ergebenden 59 cbm Abwässern gegen 213 kg Fettstoffe. Aus der von den letzteren getrennten Fl. läſst sich noch ca. 90%ige Rohpottasche erzielen. Die Schlammmassen, sowie die Laugungsrückstände der verkohlten Abdampfmassen liefern noch einen vorteilhaft verwendbaren Felddünger.

Auſser diesem Verfahren könnte noch eine Behandlung der W. mit $CaCl_2$-Lauge zu empfehlen sein, durch welche eine Abscheidung von Kalkseife stattfindet, während Alkalichloride in Lsg verbleiben. (Österr. Med.-Beamte **2**. 129—34. 162—64. Juni. Prag.) PROSKAUER.

Renk, *Gutachten, betreffend die Verunreinigung der Werre bei Herford durch die Abwässer der H.'schen Stärkefabrik in Salzuflen.* Mit diesem Berichte beginnt das kaiserl. Gesundheitsamt eine Reihe von Gutachten über Fluſsverunreinigung. Der Bericht enthält die Unters. der Zus. des Fluſswassers oberhalb und unterhalb der Zuführung der Abwässer aus der Fabrik, schildert die durch den gegenwärtigen Zustand des Werrewassers begründeten sanitären Miſsstände und Gefahren, erwägt ferner, ob die Zuleitung der Fabrikabwässer als die Ursache der vorhandenen Verunreinigung des Werreflusses anzusehen sei, ob die bei Herford befindlichen Stauanlagen zu einer Steigerung der durch die Wasserverunreinigung herbeigeführten Übelstände, und in welchem Grade beitragen, und giebt die zur Abhilfe der fraglichen Übelstände gebotenen Maſsregeln an. (Arbeit. d. kaiserl. Ges.-Amt. **5**. 209—46. Mai. [12/11. 88.] Berlin.) PROSKAUER.

Aug. Hetolitzky, *Sanitätspolizeiliche Gutachten aus der bezirksärztlichen Praxis. Kalkbrennereien.* Es handelt sich um Beschwerden von vier Gemeinden über Belästigungen, die durch Kalkbrennereien verursacht wurden. Das Brennen geschah in der Weise, daſs die Öfen mit Kalksteinen und Steinkohlen schichtenweise beschickt werden und nach dem Brande der Kalk ausgehoben und verfrachtet wird. Die bei dem Betriebe sich entwickelnden Gase und Dämpfe, darunter HCl, SO_2, As_2O_3, CO_2, sind sowohl für den Arbeiter schädlich, als auch wegen ihres teerigen Geruches für die Nachbarschaft belästigend. Der beim Verladen des gebrannten Kalkes in Staubform in die Umgebung verstreute Kalk wird vom Winde auf weite Strecken vertragen. Durch den Rauch der äuſserst ungünstig angelegten Öfen ist die Vegetation der Umgebung stark geschädigt. Sanitätspolizeiliche Maſsregeln werden als notwendig erachtet. (Österr. Med.-Beamte **2**. 140—42. Juni. Eger.) PROSKAUER.

B. Fixia, *Die Abfallwässer der Cellulosefabrik in Rattimau.* Die Fabrik arbeitet mit selbsthergestelltem doppeltschwefligsauren Kalk. Die Fabrikabwässer wurden chemisch und bakteriologisch von KRATSCHMER untersucht, und zwar Probe I unmittelbar vor dessen Austritte aus dem Fabrikhofe. Sie stellt eine gelbliche trübe Fl. von saurer Rk. und teerartigem Geruche vor. Das daraus mit Hilfe von etwas H_2SO_4 erhaltene Destillat enthält Ameisensäure, Essigsäure und Spuren anderer fetten

Säuren. Sie enthielt reichlich NH_3, keine Nitrite und Nitrate und aufserdem im l: 42 mg Cl, 223 mg H_2SO_4, 229 mg CaO, 18 mg MgO und 2030 mg Rückstand mit 1200 mg Glühverlust. Der Bodensatz besteht aus Holzfasern, Gärungspilzen u. Infusorien. Die Fl. reduzierte alk. Cu-Lsg. Probe II entnommen unmittelbar vor dem Eintritte in den Ostrawitzafluſs ist dunkelgelb, trübe, widerlich dumpfig und faulig riechend, von neutraler Rk., reich an NH_3, keine Nitrite und Nitrate, giebt ein fettsäurehaltiges Destillat und enthält im Liter mg: 44 Cl, 16,1 H_2SO_4, 442 CaO, 20 MgO, 3840 Rückstand mit 2290 Glühverlust. Der Bodensatz besteht aufser aus den bei Probe I genannten Partikeln noch aus Schwefeleisen; bakteriologisch untersucht gab der letztere unzählige Keime. Die Menge der Abwässer dieser Fabrik beträgt in der Minute 3 cbm, in 24 Stunden bei Tag- und Nachtbetrieb 4320 hl. Von der Fabrik bis zum Flusse führt ein 875 m langer offener Graben, der einen fauligen Geruch verbreitet. Die aus dem Graben entnommene Schlammprobe enthält viele Bakterien. Man hat es hier mit einer starken Flufsverunreinigung zu thun, ein Übelstand, der nach dem Vf. durch die Reinigung der Abwässer nach dem Verfahren von WOHANKA & Comp. in Prag oder von AD. FRANK in Charlottenburg abzuhelfen wäre. Das erstere besteht in einer Entfernung der mechanischen und chemischen Verunreinigungen mit Eisenoxydhydrat, Kammersäure, verd. Wasserglaslsg. und darauf mit Kalkmilch, Absetzenlassen in Bassins, worauf die Konservierung und Nachreinigung der Fl. erfolgt. Zu diesem Zwecke sind durch einen Ventilator aus dem Schornsteine oder dem Rauchkanale die Essengase zu saugen und in die vorgereinigten Abwässer zu drücken. Die Essengase sollen dies durch ihren Gehalt an Brenzprodd. bewirken. Schliefslich ist nochmals Kalkzusatz vorzunehmen. Der Fabrikgraben ist einer gründlichen Reinigung zu unterziehen. (Österr. Sanit. Beamte **2**. 102—8. April. Tetschen.) PROSK.

W. F. Lowe, *Arsenhaltiger Farbstoff in Kerzen.* Mehrere Personen, die sich in einem Raume befanden, in welchem grüne Kerzen brannten, hatten Symptome einer leichten Arsenvergiftung gezeigt. Der Farbstoff der Kerzen, welcher isoliert werden konnte, indem man das Wachs in Ä. löste und dann stehen liefs oder filtrierte, enthielt Arsenik und Kupfer. (Anl. **14**. 83—84.) BODLÄNDER.

Riche, *Bericht über die Verzinnung von Kupfergefäfsen und anderen Metallgefäfsen* (im Namen des „Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine). Dieser für den Präfekten bestimmte Bericht giebt an, dafs im Zinn folgende Bestandteile gefunden wurden:

	Banka,	Engl.	Böhm.
Zinn	99,96	99,76	99,9
Eisen	0,014	Spur	„
Pb	0,014	„	„
Kupfer	0,006	0,24	„
Bismut	„		0,1.

Antimon und Arsen konnten nicht gefunden werden. Nach den Erfahrungen enthält das Handelszinn durchschnittlich 0,5% metall. Verunreinigungen. Im allgemeinen sind die Schlufsfolgerungen ähnliche, wie diejenigen, welche in den Motiven zum Reichsgesetze vom 9/5. 87. (WOLFFHÜGEL **87**. 592) niedergelegt sind. (RFa. **2**. 181—82.) PROSKAUER.

Julius Kratter, *Hygienische Gutachten.* 1. *Über die Verwendbarkeit verzinkter Eisen- und verzinnter Bleiröhren für Wasserleitungen.* Für die Wasserleitung der Gemeinde Wilten bei Innsbruck sollen verzinkte Eisenröhren als Hauptröhren der Hausleitung und verzinnte Bleiröhren für die kleineren Abzweigungen in Anwendung kommen. Vf. spricht sich auf Grund allgemeiner Erfahrungen und theoretischer Betrachtungen dahin aus, dafs verzinkte Eisenröhren in gesundheitlicher Beziehung nicht völlig unbedenklich sind und besser durch emaillierte, paraffinierte, geteerte

oder geölte Eisenröhren zu ersetzen seien, und daſs gegen die Verwendung von verzinnten Bleiröhren für die Zweigleitungen in den Häusern ein sanitäres Bedenken nicht obwalte. (Öst. Med. Beamte **2**. 170—73. Juni.) PROSKAUER.

E. Polenske, *Chemische Untersuchung verschiedener im Handel vorkommender Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren.*

1. *The Real Australian Meat Preserve:* In 1 l: 11,08 g CaO, 46,33 g SO_3, 0,39 g Fe_2O_3 und Al_2O_3, 0,52 g SiO_2 und Alkalien. D^{20}. 1,038.

2. *The Real American Meat Preserve:* 26,42 g CaO, 89,60 g SO_3, 1,80 g Fe_2O_3 u. Al_2O_3, 1,34 g SeO_3 und Alkalien in 1 l. D^{20}. 1,0842.

3. *Konservierungsflüssigkeit für Wurstgut:* D^{20}. 1,0605. 1 l enthält 33,40 g KNO_3, 27,50 g $B(OH)_3$, ca. 50,0 g Glycerin.

4. *Präservierungssalz von R. Liesenthal in Köln, nicht rötend:* 48,40% Borax mit 39,00% Krystallwasser, 3,44% NaCl, 9,10% $NaHCO_3$.

5. *wie* 4 *rötend:* 28,34% Borsäure, 9,58% NaCl, 57,35% KNO_3, 4,50% W.

6. *Präservierungssalz von Gebr. Gause:* 29,70% Borsäure, 37,80% KNO_3, 26,70% NaCl, 5,5% W.

7. *Amerikanische Schinkenpräserve.* (Hauptdepot: F. NIETSCH, Berlin, Friedrichstraſse 245): D^{16}. 1,049; 1 l enthält 70,0 g Kalialaun, 21,4 g KNO_3.

8. *Stuttgarter Konservierungsflüssigkeit für Fleisch* (Agent P. BURG, Koppenstr. 30. Berlin). D^{16}. 1,075; 1 l enthält 0,103 g As_2O_3, 5,5 g NaCl, 41,94 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,44 g Fe_2O_3 und Al_2O_3, 37,44 g SO_3, 6,05 g H_3PO_4 (freie).

9. *Einfaches Konservesalz der Hagener Konservesalzfabrik.* Neben Spuren von CaO, Fe_2O_3 und Al_2O_3: 21,95% Borax mit 13,30% Krystallwasser, 33,10% KNO_3 u. 32,04 NaCl.

10. *Dreifaches Konservesalz der Hagener Konservesalzfabrik:* 0,8% NaCl, 55,50% Borsäure, 29,00% Borax mit 14,70% Krystallwasser. Vf. bemerkt, daſs mehrere dieser Borax enthaltenden Gemische feucht waren, trotzdem Borax sein Krystallwasser teilweise verloren hatte. Pulverisierter Borax verliert über konz. H_2SO_4 kein W., dagegen mit NaCl und KNO_3 gemischt reichliche Mengen Krystallwasser. Die M. erscheint noch feucht, wenn sie bereits mehrere Prozente desselben verloren hat.

11. *Wickersheimer'sche Flüssigkeit zur Konservierung von Nahrungsmitteln:* D^{20}. 1,0995; 1 l enthält 52,3 g $B(OH)_3$, 18,25 g NaCl, 22,8 g Salicylsäure, 7,20 g Na_2O an Salicylsäure gebunden und ca. 250,0 g Glycerin, das zum Teil als Glycerinborat vorhanden ist. (Arb. Kais. Ges. Amt. **5**. 364—69. Berlin.) PROSKAUER.

H. Jaeger, *Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener chemischer Desinfektionsmittel bei kurzdauernder Einwirkung auf Infektionsstoffe.* Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, für die Desinfektion von Tierställen eine geeignete experimentelle Grundlage zu schaffen, und zwar unter ausschlieſslicher Berücksichtigung chem. Desinfektionsmittel, auf die man für den genannten Zweck angewiesen ist. Insbesondere handelt es sich darum, Mittel zu finden, welche die Infektionsstoffe innerhalb sehr kurzer Zeit zu töten vermögen. Untersucht wurde die Wirkung des Kalkes (bezw. Kalkanstriches), des Chlorkalks, Teeres, der 4%igen Carbolsäure allein und nach Zusatz von 2% HCl, der rohen Schwefelcarbolsäure, des Creolins, der Natron- und Kalilauge, der Sodalsg., des Kieselfluornatriums, Kaliumpermanganats, des Eisenvitriols, Sublimats, Chlorwasser und Aseptols. Das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit gipfelt darin, daſs unter der ganzen Reihe von pathogenen Bakterien, welche bei den Verss. in Anwendung kamen, keine einzige Art gefunden wurde, welche nicht durch das eine oder andere Desinfektionsmittel abgetötet werden konnte. Durch Abwaschen, Abbürsten, Tünchen oder Übergieſsen der Desinfektionsobjekte mit den desinfizierenden Fll. kann demnach der beabsichtigte volle Desinfektionserfolg in allen Fällen erreicht werden, wenn nur in jedem einzelnen Falle die richtige Auswahl des

Desinfektionsmittels getroffen wird. In Übereinstimmung mit den bereits allgemein gültigen Anschauungen hat sich ferner ergeben, daſs eine strenge Reihenfolge der Desinfektionsmittel nach ihrer Wirksamkeit sich nicht aufstellen läſst, obwohl manche Bakteriengruppen unter sich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Desinfektionmittel bis zu einem gewissen Grade übereinstimmen. Die Tuberkelbacillen erhielten sich bei allen Verss. auf der Höhe der Widerstandsfähigkeit sporenhaltiger Bacillen. Von denjenigen Mitteln, welche zwar die Sporen der Tuberkel- und Milzbrandbacillen nicht sicher abzutöten vermochten, aber für die Praxis gut verwertbar sein werden, gehören der Kalk, auch der Steinkohlenteer und Holzteer, die verd. Chlorkalkmilch und bis zu einem Grade auch 5%ige Sodalösung. Milzbrandsporen wurden nur von der Carbolsalzsäure und Chlorkalkmilch (1 : 3), Tuberkelbacillen besonders von Carbolsäure, bezw. den dem Teer verwandten Präparaten vernichtet; besonders wird als für die Praxis geeignet neben der 3—5%igen reinen Carbolsäure die rohe Schwefel- oder Salzsäurecarbolsäure genannt. (Arb. Kais. Ges. Amt. **5**. 247—93. Mai.) Prosk.

Friedrich Strohmer, *Bericht über die Thätigkeit der chemischen Versuchsstation des Centralvereines für Rübenzuckerindustrie* in der Österreich-Ungar-Monarchie für die Zeit vom 1/6. 88—30/4. 89. Der Bericht erstattet Auskunft über die Thätigkeit der Versuchsstation, die im genannten Jahre 2418 Honoraranalysen ausführte. Von der im Anhange gegebenen Zusammenstellung einiger Analysenergebnisse wählen wir die folgenden zur Wiedergabe heraus:

Rosinen.

Traubenzucker	60,45	60,61	60,45%
Anderweitige Zuckerarten, als Invertzucker berechnet	0,61	0,90	0,87%.

Fleischextrakt.

	Trock.-Subst.	Asche	N	Eiweifs-N	in A. lösl.
Liebig u. Co.	81,87%	23,30%	8,52%	0,19%	72,66%
J. Maggi u. Co. flüssiges Extrakt	31,72 „	21,53 „	1,47 „		

Konserven von Jul. Maggi u. Co.

	W.	Trocken-subst.	Proteïn	Fett	Asche	Verdaul. N	Von 100 N-Subst. s.verdaul.
	%	%	%	%	%	%	%
Grünerbskräutersuppe	14,43	85,57	10,44	7,49	14,56	1,41	84,55
Grünerbs mit Grünzeug	9,87	90,13	25,25	1,64	2,88	3,85	95,17
Gekocht. Erbsenmehl (gelb)	9,58	90,42	28,31	1,78	2,65	4,29	94,90
Golderbs mit Reis	10,19	89,81	17,31	1,01	1,57	2,55	92,24
Bohnen mit Gerste	10,55	89,45	18,50	7,22	2,46	2,68	90,51
Zea (Mais)	9,05	90,95	30,94	1,65	3,56	4,70	95,03.

Saccharisierter Stärkesirup.

$D^{17.5}$. 1,4198 = 80,6°, Balling, Traubenzucker und Maltose 39,36%, Asche 0,29%, direkte Polarisation (26,048 g in 100 ccm, Röhrenlänge 200 mm) +160,70° Soleil-Ventzke. Polarisation nach Herzfeld'scher Inversion +158,40°, nach der Vergärung +62,38°. Saccharinzusatz war deutlich nachweisbar. (Sep. Mittl. Chem. Techn. Vers.-Stat. Centralv. für Rübenzuckerindust. Österr.-Ung. **18**. [15. u. 16/5.*] Generalvers. Triest. Proskauer.

Theodor Timpe, *Apparat zur Sterilisierung der Kuhmilch*. Vf. hat zu dem von Soxhlet angegebenen Verfahren der Sterilisierung der Kuhmilch (Schmidt **88**. 595. 1049) als Nahrungsmittel für Kinder einen Apparat konstruiert, der aus einem blechernen Kochtopf, Flaschenständer, einer Anzahl Milchflaschen, Gummistöpseln, Saugstöpseln und Bürsten zum Reinigen der letzteren und der Flaschen besteht. Die Sterilisierung findet durch Kochen der Milch in einem Wasserbade statt. (PCH. **30**. 337—38. Magdeb.) Proskauer.

Schmidt, *Künstliche Muttermilch.* Man verwendet dazu 1 Vol. Kuhmilch und 2 Vol. einer 11%igen Milchzuckerlsg.; der Gehalt an Eiweifs, Fett, Milchzucker in dieser Mischung entspricht dem Gehalt der Muttermilch an diesen Stoffen. Auch soll diese Mischung eine feinkörnige Gerinnung geben. (Arch. anim. Nahrungmittelk.; PCH. **30**. 338. 30/5.) PROSKAUER.

E. Lehmann, *Grobe Fälschung des Safrans.* Unter der Bezeichnung „*orientalischer Safran*" 3ter Sorte wird ein ziemlich teueres Kunstprod. verkauft, das einen schwachen, dabei widerlichen Geruch und eine sehr intensive dunkelrot-orange Farbe besitzt; die Unters. ergab, dafs fast die ganze M. aus den in lange Fäden gerollten Strahlenblüten der Calendula off. bestand, denen nur des Geruches halber ca. $^1/_{15}$ ihres Gewichtes echter Safrannarben zugesetzt waren. Das Präparat ist mit Fuchsin gefärbt. W. zieht diesen Farbstoff aus. (PRu. **28**. 293—95. 7/5. [22/3.] TOMSK.) PROSK.

E. M. Halmes, *Eine neue Verfälschung des Safrans.* ADRIAN (**89**. I. 444) hat über die Verfälschung des Safrans mit Mineralsalzen berichtet. In London kam ein ähnliches Präparat auf den Markt, welches 15,13 % Feuchtigkeit enthielt und hygroskopischer war, als das von ADRIAN beschriebene. Der Safran war mit Salzen, darunter Nitraten, verfälscht, und dient das l. Salz zur Gewichtsvermehrung (PTr.; Schw. W. **27**. 161—62 17/5). PROSKAUER.

E. Kayser, *Fälschungen des Safrans.* Vf. teilt die Resultate seiner sechsjähr. Unters. mit, welche 140 Safranproben betreffen, worunter 82% (114) gefälscht waren. Von 127 gepulverten Proben (darunter 110 gefälscht) enthielten 5 Proben vegetabilische Substanzen, hauptsächlich Calendula offic., 68 aufser vegetabilischen Stoffen beträchtliche Mengen eines Teerfarbstoffes, und 37 Proben enthielten gar kein Safran. Unter den Mineralstoffen war $BaSO_4$ und Gips aufgefunden worden. Von 13 nicht gepulverten Safranproben waren 5 gefälscht (2 durch einen Teerfarbstoff und Schwerspat, und drei durch Stärkesirup, Gips und einem Teerfarbstoff. Es scheint, als ob man das Viktoriaorange und Aurantia dazu vornehmlich verwendet. (RFa **2**. 165—66. 15/5. Nürnberg.) PROSKAUER.

Charles Greene, *Über Wismutoxyjodid.* Vf. hat verschiedene, unter dem Namen „Wismutsubjodid" verkaufte Sorten des Handels auf deren wirklichen Gehalt an BiOJ untersucht und fand, dafs ihr Aussehen und demgemäfs auch ihre Zus. eine verschiedene war. Die verschiedenen angegebenen Darstellungsmethoden des Prod. lieferten die mannigfachst zusammengesetzten Präparate, das Präzipitationsverfahren schien das beste zu sein. Vf. wendet es in folgender Form an: 26,9 g Wismutsubnitrat werden in 24 ccm HNO_3 unter Erwärmen gel. und die Lsg. mit W. verd., solange nicht $BiONO_3$ gefällt wird; zu dieser Lsg. fügt man 14,25 g KJ (in 384 ccm W.), erwärmt auf 80—85° C., bis der Nd. glänzend rot geworden ist. Man wäscht und trocknet den Nd. bei 100°, der eine hellrote bis zinnoberrote Farbe besitzt und ein Präparat mit nur 0,35 $BiO(NO_3)H_2O$ repräsentiert. Zur Prüfung wird das Prod. mit Zinn und H_2SO_4 zusammengebracht, worauf man die Fl. neutralisiert und die gebildete JH mit $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator titrimetrisch bestimmt. Zur Best. des Bi l. man 0,5 g BiOJ in HNO_3, kocht bis zur Verdampfung des gesamten Jods und der HNO_3, fällt mit KHO und wägt den Nd. nach dem Glühen (AmPh. 1889. April; PP. **22**. 294—95. 5/5.) PROSKAUER.

A. Starting, *Bereitung der Benzoësäure aus Harz.* Man verwendet als Aufnahmegefäfs für das Sublimat einen Kasten von $2^3/_4$ Fufs Länge, 1′ Breite, 1′ Tiefe, der poliert oder mit Glanzpapier belegt sein mufs, und dessen Fugen gut verklebt werden müssen. In die Längsseite des Kastens sägt man ein Loch, in welches das Sublimiergefäfs, eine Metallschale aus einem Stück von 3 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe genau hineinpafst. Das Sublimiergefäfs wird mit 35 g Siamharz beschickt, dann genau eingepafst, mit einer kleinen Flamme erhitzt, nach 4 Stunden,

wenn die Sublimation beendet ist, von neuem beschickt u. s. f. Man kann auf diese Weise große Mengen sublimieren, ohne den Kasten zu öffnen. Vf. erhielt als Resultat 14 auf einander folgender Sublimationen eine 25% des angewandten Harzes entsprechende Menge Benzoësäure. (Ar. [3.] **27**. 410—411; Rhede.) BODLÄNDER.

D. Takahashi, *Untersuchungen über einen Bestandteil der Scutellaria lanceolaria.* Die Wurzel der Scutellaria laceolaria, einer Labiate, ist in Japan und China als Arzneimittel in Gebrauch, und eine andere Scutellaria ist als nervenstärkendes Mittel in Nordamerika offizinell. Durch Extraktion der fein geschnittenen Wurzel mit Ä. und Ausschütteln des Ä. mit Natronlauge oder Sodalsg. erhielt Vf. einen krystallinischen Körper, das *Scutellarin*, welches in die wss. alk. Lsg. übergeht; aus dieser läßt es sich durch Säuren als gelber flockiger Nd. ausscheiden. Das Scutellarin bildet geruch- und geschmacklose, gelbe, glänzende, platte Nadeln vom F. 199—199,5°; unl. in k., wl. in h. W., sll. in A., Ä., Chlf., PAe., Eisessig und CS_2; l. in Natronlauge oder Sodalsg., in letzterer ohne Ausscheidung von CO_2. In konz. H_2SO_4 l. es sich mit gelber Farbe und wird durch Wasserzusatz unverändert gefällt; in konz. HNO_3 l. es sich mit roter Farbe. FEHLING'sche Lsg. wird durch das Scutellarin, auch nachdem es mit starker HCl gekocht worden ist, nicht reduziert. Eisenchlorid färbt eine alkoh. Lsg. von Scutellarin grün. In einer Mischung von konz. H_2SO_4 mit 5% Kaliumnitrit l. sich Scutellarin mit roter Farbe; mit Phenylhydrazin giebt es keine Verb. Silbernitrat und Bleiacetat fällen Scutellarin aus der alkoh. Lsg. nicht; alkoh. Bleiessig- und Kupferacetatlsgg. geben einen gelbroten Nd. In CS_2 suspendiert und mit Brom behandelt, geht das Scutellarin in einen in gelben Nadeln krystallisierenden, bei 250° unter Zers. schm. Körper über, dessen Brombestimmung zu keinen übereinstimmenden Zahlen führte. Die Analyse des Scutellarins ergab 68,1% C, 4,86% H, kein N u. kein Krystallw., woraus sich die empirische Formel $C_{10}H_8O_5$ berechnet. Vf. hält das Scutellarin seinem Verhalten gegen Reagenzien nach für ein Phenol und möglicherweise für ein Isomeres des von F. MYLIUS (B. **17**. 2241) aus grünen Wallnußschalen dargestellten α- und β-Juglons. 5 g des Scutellarins übten, einem Hunde mit Gummi arabicum und Milch in Emulsion per os dargereicht, keinen Einfluß auf das Tier. Die Unters. wird fortgesetzt. (Arbeiten aus dem pharmakol. Inst., 239—243; Tokio. März. Separatabzug.) BODLÄNDER.

Ludwig Reuter, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Senegawurzel.* (II. Abhandlung.) Wie früher (**89**. I. 736) gezeigt, ist für den Wert der Senegawurzel der Gehalt an fettem Öl, Harz, ätherischem Öl und die Feuchtigkeit bestimmend. Vf. erzielte bei Unters. dreier von der Firma THOS. CHRISTY in London gelieferten Sorten folgende Resultate: 1. „*Dry*" (*trockene*) *Wurzel:* Kielung deutlich ausgeprägt, Farbe blaßgelb, Geruch sehr schwach, sparrige Exemplare vorhanden. Gefunden: a. Feuchtigkeit + flüchtige Stoffe, bei 110° C. getrocknet = 9,8%, b. lufttrockene Wurzel: 0,0033% Salicylsäuremethylester (S. M. E.). c. Der äth. Extrakt enthielt 5,779% fettes Öl (l. in PAe.) und 1,521% Harz (unl. in PAe.). 2. Blaßgelbe, gebrochene Wurzeln mit dunkleren Wurzelköpfen. a. Feuchtigkeit + flüchtige Stoffe = 10,1%. b. 0,125% (S. M. E.). c. 6,454% fettes Öl und 0,646% Harz. 3. Wurzel von besserem Aussehen, scharf ausgeprägter Kiel, Dicke der stärksten Wurzel unterhalb des Wurzelkopfes 0,2—1 cm, starker Geruch a. 10,5% Gewichtsverlust bei 110° C. b. 0,45% (S. M. E.). c. 5,748% fettes Öl und 0,554% Harz. Von weiteren Senegawurzeln untersuchte Vf. zwei deutsche Handelssorten 1. electissima und 2. depurata, von welchen die erstere viel Rindenteile, 20 mm dicke Hauptwurzeln und zarte, lange Nebenwurzeln besitzt, während die zweite einen massigen Eindruck macht und dunkler ist. Beide Sorten sind gleich rein, so daß die Bezeichnungen Radix Senegae depurata capitubus majoribus und Radix Senegae depurata capitibus minoribus besser gewählt wären. Weiter erhielt Vf. weitere sechs Sorten englischer und amerikanischer Ware, von welchen besonders die „False Southern Senega of

Polygala Boykinii Nuttal" oder *weiſse Senega* Beachtung verdient, welche nach JOHN M. MAISCH den Wuchs der Senega hat, weniger sparrig ist, einen runden Holzkörper besitzt, keinen Kiel zeigt und von schwächerer Wirkung ist. Weitere von FCH. HOFFMANN in New-York geschickte Muster waren blaſsgelbe südliche und westliche Wurzeln Westvirginiens und dunklere Wurzeln aus Kentucki. Beide Wurzeln haben keinen Kiel. Über die chemische Zus. wird später berichtet werden. Zum Schluſs schlägt Vf. folgenden in die neue Pharmakopöe aufzunehmenden Artikel hinsichtlich der Senegawurzel vor, wobei der Gehalt an Salicylsäuremethylester und das Alter der Wurzel berücksichtigt wird: 5 g lufttrockene Senegawurzel, mit 50 ccm W. von ca. 60° C. übergossen, muſs nach 15 Minuten ein Filtrat geben, welches, mit drei Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 50 ccm Ä. ausgeschüttelt, an letzteren soviel Salicylsäure abgiebt, daſs nach Aufnahme der freiwillig verdunsteten ätherischen Ausschüttelung mit 20 ccm W. von 60° C. auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlsg. eine deutlich violette Farbenreaktion eintritt. (Ar. 452—459. 31/5. Heidelberg, Apotheke.) WACHTER.

Karl Schädler, *Über das Ungnadiaöl.* Dieses Öl wird aus den Früchten von Ungnadia speciosa Endl., (zu den Sapindaceae-Hippocastaneae gehörender Strauch) durch Pressen oder Extraktion mit PAe. gewonnen. Die Samen enthalten 46—50% Öl; angezündet verbrennen sie mit rußender Flamme. Das Öl hat einen milden, angenehmen Geschmack, ist hellgelblich und dünnflüssig, D^{15}. 0,9120, D^{100} 0,854, es erstarrt bei — 12° und hält sich sehr lange an der Luft, ohne ranzig zu werden. Die KÖTTSTORFER'sche Zahl ist 191—192 mg, die HÜBL'sche Jodzahl 81,5—82 (für das Öl), diejenige für die Fettsäuren 86—87, und der Gehalt an unl. Fettsäuren (HEHNER'sche Zahl) beträgt 95,21%. Die Fettsäuren schm. bei 19° und erstarren bei 10°. Bei der Elaidinprobe erstarrt das Öl in 3½—4 Stunden. Dasselbe besteht hauptsächlich aus Ölsäureglycerid neben geringen Mengen der Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure: 22% Palmitin und Stearin und 78% Oleïn (PZtg. **34**. 340. 1/6. PROSKAUER.

F. v. Heyden, Nachfolger, *Kresotinsäure.* Die genannte Firma bringt diese Säure auch im rohen Zustande in den Handel. Dieselbe ist ein geruchloses, schwach rötlich gefärbtes, in W. wl. (1:1200—3000) Pulver, dessen Staub Niesen erregt. Als Desinfektionsfl. wird eine Lsg. von 20 g in 100 Liter W. empfohlen. Nach HAUFF wird die rohe Kresotinsäure in der Gerberei zum Entkalken der Häute verwendet. (PCH. **30**. 341. 30/5.) PROSKAUER.

E. Merck, *Thymolquecksilberacetat.* Dieses Quecksilberphenolat ist eine wohlcharakterisierte Verb. der Formel: $C_{10}H_{13}OHg—HgCH_2COO$. Es krystallisiert in kurzen farblosen Prismen und Nadeln, die häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Die reine trockene Substanz ist vollkommen farb- und geruchlos. Nach längerem Stehen im zerstreuten Lichte jedoch nimmt sie eine rötliche Färbung an, wobei dann auch der Geruch nach Thymol auftritt. In Wasser, auch in siedendem, ist dieses Quecksilbersalz fast ganz unl., ebenso in verd. Säuren. Dagegen wird es von verd. Alkali besonders in der Wärme sehr leicht aufgenommen, so daſs man es zum Beispiel aus verd. Natronlauge umkrystallisieren kann. Aus der alk. Lsg. wird es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Erhitzt man die Verb. im Röhrchen, so bräunt sie sich bei 170° C. und giebt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes ein krystallinisches Sublimat, ohne zu schmelzen.

Das Thymolquecksilberacetat differiert in seinen therapeutischen Wirkungen nicht von den beiden anderen mit Schwefel- oder Salpetersäure dargestellten Quecksilberverbb., und da es das am leichtesten und sichersten herstellbare der genannten Präparate ist, so wird vorzugsweise, wenn nicht ausschlieſslich, dieser Stoff für weitere therapeutische Verss. zu benutzen sein. (PZtg. **34**. 341.) ARENDT.

Heinrich Brunner, *Über Jacobi's thymolisiertes Cresolphenol.* JACOBI's Desinfektionsfl. ist das, wofür sie ausgegeben wird; ihr Preis ist ein mäfsiger. Sie stellt ein rötlichbraunes, nach Phenolen riechendes Liquidum vor, das aus kleinen Mengen Benzol, Toluol, Xylolen und Naphtalin, sowie wesentlich aus Benzol, Kresolen, etwas Phlorol und Tymol (Nachgewiesen durch Überführen in Thymochinon) besteht. Das Präparat stellt wahrscheinlich die mit etwas Thymol versetzten, zur Gewinnung von Carbolsäure vom gröfsten Teil des Phenols befreiten Kreosotöle dar, welche den sog. Nachlauf der Leichtöle und den Vorlauf des Mittelöles bilden. Das Mittel besitzt vor dem Vapo-Cresolen, vulgo der Carbolsäure, als Räucherungs- und Desinfektionsfl. entschieden Vorteile. (Schw. W · **27**. 169—72. 24/5. Lausanne.) PROSKAUER.

A. Henle, *Über Creolin und seine wirksamen Bestandteile.* Es wurde eine vergleichende Prüfung des PEARSON'schen und ARTMANN'schen Creolins auf seine desinfizierenden Eigenschaften, auf die desinfizierenden Bestandteile und auf die Giftwirk. beider angestellt. Nach Analysen, die FAUST für den Vf. angestellt hat, wurde in dem englischen Creolin der Gehalt an Phenolen wesentlich niedriger, der an Pyridinbasen etwas höher gefunden als von anderen Forschern; er dürfte nicht mehr als 10% des gesamten Creolins betragen haben. Bei dem ARTMANN'schen Creolin scheint — aus dem Verhalten der Emulsion mit W. u. aus der neutralen Rk. zu schliefsen — nicht eine Seife, sondern ein gummiähnlicher Stoff als Emulgens verwandt zu sein. Absolut frei von Phenolen ist das ARTMANN'sche Creolin nicht, Pyridine sind hier ebenfalls vorhanden, und an Naphtalin ist es reicher als das englische Fabrikat. Aber auch die Zus. der indifferenten KW.-stoffe in den beiden Präparaten ist jedenfalls nicht die gleiche. Wie ferner eine mikroskopische Unters. der Emulsionen ergab, ist beim englischen Fabrikat die Verteilung mittels der Seife eine viel feinere, als die durch Gummi arabicum und ähnliche Stoffe bewirkte Emulsion. Da durch Versuche festgestellt wurde, dafs die Temperatur von Einfluſs auf die Desinfektion ist, wurde bei den Unterss. über die desinfizierende Kraft der Prodd. auch darauf die nötige Rücksicht genommen. Zunächst suchte Vf. festzustellen, ob im Creolin ein einzelner Stoff oder alle vorhandenen Stoffe gemeinsam wirken und eine gegenseitige Unterstützung mehrerer Desinfizienten zu Stande kommt. Bei Carbolsäure und Sublimat (0,5 bezw. 0,001 in 100 ccm) zeigte sich die Möglichkeit einer Desinfektion durch Vereinigung zweier Mittel, weiter ergaben Phenol- und Kresolgemische (0,2 + 0,2 in 100 ccm) und Carbolsäure und Sublimatgemische (1,0 + 0,01), dafs man sehr wohl solche Mischungen herstellen könne, in denen jeder einzelne Bestandteil zur Entfaltung seiner ganzen Kraft gelangt, so dafs es zu einem vollen Zusammenwirken der Komponenten kommt. Während ferner das englische Präparat sich als wirksames Desinfiziens erwies, war die desinfizierende Kraft des ARTMANN'schen Creolins eine höchst geringe, so dafs man letzteres gar nicht zu den desinfizierenden Mitteln zählen darf. Bei den Verss. zur Ermittelung der desinfizierend wirkenden Stoffe im Creolin wurde als Hauptergebnis festgestellt, dafs Phenole, indifferente KW.-stoffe und die Harzseife die Bestandteile sind, welche dem Creolin seine antiseptischen Eigenschaften verleihen. Das Fortlassen eines dieser Körper genügt, die Desinfektionskraft wesentlich zu schwächen. Je feiner die Emulsion ist, desto stärker erwies sich auch die Desinfektionskraft. Schliefslich wurde noch die Desinfektionskraft creolinartiger Gemische studiert und ermittelt, dafs das Creolin stärker wirkt, als die zu ihrer Nachahmung benutzten Phenole, dafs schon der Seifenzusatz genügt, die Desinfektionskraft des Kresols und anderer Phenole zu erhöhen, und dafs die Wirk. des Creolins mit dem Prozentgehalt an Kresol fortdauernd steigt bis zu dem Punkt, wo 90% des emulgierten Öls, also 60% des gesamten Creolins aus Kresol bestehen. Die Pyridine kommen für die Wirk. des Creolins nicht in Betracht, niemals aber können die Seife, noch das Creolinöl und die Phenole entbehrt werden, ohne dafs damit die Wirk. des Creolins erheblich abnimmt. Sämtliche Stoffe des englischen Creolins lassen sich durch andere Stoffe, die diesem Creolin

nicht entstammen und im Handel zu erhalten sind, ersetzen, so daſs wir uns unter eigner Aufsicht ein emulgierendes Gemenge von Phenolen und indifferenten KW.-stoffen jederzeit herstellen können; am besten ist eine Nachahmung mit 60% Phenolgehalt. (AH. **9**. 188—222. [9/2.] Göttingen. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

A. Gawalowski, *Das Wasserstoffsuperoxyd, dessen Bereitung und Untersuchung.* Zur Darstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd aus dem käuflichen technischen Bariumsuperoxydhydrat trägt man dasselbe nach und nach in 2%ige HCl ein, bis nur noch Spuren freier Säure vorhanden sind, filtriert, versetzt mit reinem Barythydrat, bis eben deutlich alk. Rk. eintritt, filtriert, versetzt mit viel Barytw. bis zur stark alk. Rk. und läſst bedeckt im gekühlten Glase 8—10 Stunden stehen. Den krystallinischen Nd. von Bariumsuperoxydhydrat filtriert man ab und wäscht mit 1%igem Barytw. Das feuchte Superoxydhydrat trägt man in kleinen Portionen in einer durch vorherige Titration bestimmten Menge in gut gekühlte 15%ige H_2SO_4, läſst das Bariumsulfat absetzen und hebt davon ab. Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt am besten im SCHEIBLER'schen Kohlensäureapparat, indem man gemessene Mengen H_2O_2 in die Zersetzungsflasche bringt und in ein Glasröhrchen Permanganatlsg.; dann wird in bekannter Weise die Zersetzungsflasche mit dem Apparat verbunden und die Sauerstoffentwickelung durch Zufliefsenlassen der Permanganatlsg. bewirkt. (AÖ. Beibl. Nr. 7, 8 u. 9; Apz. **4**. 530—31.) BODL.

S. Hamburger, *Moderne Theorien des Bleikammerprozesses.* Vf. rekapituliert die von RASCHIG (**87**. 474. 776. 1367; **88**. 1514) und LUNGE (**84**. 232; **85**. 474; **88**. 272; **89**. 142) zu Gunsten ihrer Theorien des Bleikammerprozesses angegebenen Gründe. Die Theorie von RASCHIG, die auf der Bildung von Hydroxyaminsulfosäure beim Zusammenbringen von SO_2, W. und salpetriger Säure beruht:

$$N(OH)_3 + H.SO_3.OH = (OH)_2N.SO_3.OH,$$

leidet an dem Hauptübelstand, daſs diese Hydroxyaminsulfosäure im freien Zustande gar nicht existieren kann. Das einzige, was für RASCHIG's Theorie sprechen könnte, wäre die Erklärung des chemischen Stickstoffverlustes bei der Schwefelsäurefabrikation. Denn während normaler Weise die Hydroxyaminsulfosäure mit salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$(OH)_2 : N.SO_3 OH + N(OH)_3 = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O$$

Stickoxyd abspaltet, würde sie in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfallen, wenn einmal ein Molekül Hydroxyaminsulfosäure keine salpetrige Säure antrifft, mit der es sich umsetzen könnte. In der That wird ja auch der chemische Stickstoffverlust am meisten herabgesetzt, wenn man Sorge trägt, daſs immer ein Überschuſs von salpetriger Säure in den Kammern vorhanden ist. Aber die Thatsachen sprechen in den anderen Punkten zu entschieden gegen RASCHIG's Theorie, als daſs man sie aufrecht erhalten könnte. Weit mehr auf Verss. kann sich die LUNGE'sche Theorie stützen; nur liefert sie keine genügende Erklärung für den chemischen Stickstoffverlust. (JSI. **8**. 164—67; Liverpool. Sect. [11/3.*].) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Über die Reaktionen in der Bleikammer mit besonderer Berücksichtigung des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen Raumes.* Ein Übelstand des in anderen Richtungen so hoch entwickelten Bleikammerprozesses ist noch die Gröſse des für die Fabrikation erforderlichen Raumes und der entsprechenden Anlagekosten. Die Vorschläge zur Verkleinerung des Raumes beruhen meist auf der Idee, den Schwefelsäureprozeſs durch Anprall der Gase an feste Flächen zu beschleunigen, aber keiner von allen hat bisher einen praktisch guten Erfolg gehabt, weder die An-

bringung von Glaswänden, noch die Füllung von Koks, noch auch die Anwendung des von THYSS angegebenen Verfahrens, welches darauf beruht, daſs die Gase gezwungen werden, zwischen Platten aus Blei einen zickzackförmigen Weg zurückzulegen. Allerdings zeigte sich bei praktischen Versuchen, daſs in einem mit solchen Plattenpaaren versehenen Turme 7,3 mal soviel Säure dargestellt wird als in einem gleichgroſsen Kammerraum, aber der Betrieb stöſst wegen des geringen Zuges in dem System auf zu groſse Hindernisse. Wurde durch Dampfinjektion der Zug verstärkt, so kam zu viel Wasserdampf in das System, und die Säure wurde zu sehr verdünnt. Auch sind die Anlagekosten des THYSS'schen Systems nicht niedriger als die der gewöhnlichen Kammern, weil, wenn auch der Raum verringert ist, die Menge des nötigen Bleis eine doppelt so groſse wird als für einen gleichwertigen Kammerraum. Den Grundfehler des Systems sieht Vf. in der Anwendung der inwendigen Bleiplatten; dieselben sind nicht wie die Kammerwände von auſsen gekühlt und dadurch vor zu groſsem Angriff durch die Gase und Dämpfe geschützt; gerade wenn sie richtig funktionieren, wird die Temperatur durch die Reaktionsräume sehr gesteigert, und das Blei wird am meisten leiden.

Theoretisch haben die Bestrebungen zur Verringerung des Kammerraumes ihre Grundlage in den Beobachtungen des Vf.'s und von NAEF (**84.** 232 und **85.** 890), daſs die Kurve der Schwefelsäurebildung in einer Kammer erst steil ansteigt, darauf sehr flach verläuft, dann aber beim Eintritt in die zweite Kammer wieder steiler ansteigt und auch in dieser sich weiter hinten wieder verflacht. Diese Beobachtungen werden auch von SCHERTEL und SOREL bestätigt, und nur durch ein Miſsverständnis kann HURTER in der an den obigen Vortrag von HAMBURGER sich anschlieſsenden Diskussion dazu gekommen sein, aus des Verf.'s Versuchen zu folgern, daſs die Kammergase in der ganzen Kammer gleichmäſsig gemischt seien. Dies gilt nur, und auch nur angenähert, für einen Querschnitt senkrecht zur Längsaxe der Kammer, in der Längsrichtung aber verändert sich die Mischung der Gase in der oben angegebenen Weise. Für diese Erscheinung hatten Vf. und NAEF die Erklärung gegeben, daſs im letzten Teile der Kammer bei der groſsen Verdünnung der Gase mit Stickstoff die SO_2-Moleküle nicht genügend Salpetrigsäure- und Sauerstoffmoleküle vorfinde, welche wieder an anderen Stellen angehäuft seien, daſs aber dann beim Durchgang der Gase durch das Verbindungsrohr, durch die schwache Pressung befördert, eine innige Mischung stattfindet, die das Aufeinanderwirken der drei aktiven Gase bewirke. Dem widerspricht nun, wie SCHERTEL (**89.** I. 406) hervorhebt, die vom Vf. selbst beobachtete gleichmäſsige Mischung der Gase in einem Querschnitt; doch meint Vf., daſs eine vollkommene Gleichmäſsigkeit aus seinen Versuchen nicht hervorgehe, sondern nur eine angenäherte, und daſs seine Erklärungsweise als teilweise zutreffend auch heute noch herbeigezogen werden muſs. SCHERTEL sucht die Ursachen des Ansteigens der Kurve in jeder neuen Kammer nicht in der innigeren Vermischung der Gase in dem Verbindungsrohr, sondern in der der nicht gasförmigen Substanzen, und Vf. erkennt an, daſs auch dies zur Erklärung der Vorgänge beitrage, wenn er auch den Hauptgrund in den von E. SOREL angegebenen Thatsachen sieht. (Die Arbeit von SOREL war 1887 in Buchform veröffentlicht, aber gleich nach dem Erscheinen wieder zurückgezogen worden; Vf. giebt einen Auszug aus SOREL's Arbeit).

SOREL sieht einen Hauptanstoſs für die Vorgänge in den Kammern in den Schwankungen der Temperatur; die letztere wird erhöht durch die Zuführung heiſser Gase und Dämpfe und durch die chemischen Rk. und die Kondensation der Gase, sie wird erniedrigt durch die Ausstrahlung von Wärme nach auſsen an den Bleiwänden. Erhebliche Temperaturunterschiede finden ebenso in einem Querschnitt wie in einem Längsschnitt einer Kammer statt und wurden durch direkte Beobachtungen nachgewiesen. Von der Wand nach innen nimmt die Temperatur zu, erreicht ein

Maximum bei 10—15 cm Abstand von der Wand, sinkt dann und steigt zuweilen wieder nach der Mittellinie zu. Durch die Temperaturveränderung wird die Spannung des Wasserdampfes in Berührung mit verd. H_2SO_4 und die Spannung der salpetrigen Säure bei Ggw. von verd. H_2SO_4 beeinflufst. Für beide Einflüsse geben die Versuche von Sorel, welche in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt sind, die experimentellen Belege:

Spannung des Wasserdampfes in verdünnten Schwefelsäuren (in mm Quecksilber).

Gehalt an H_2SO_4 in %	Temperaturen																
	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	33,6	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—
48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	30,5	40,1	53,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—
50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,3	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—
52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,5	131,2	166,5	207,9	251,5
54	2,6	3,6	5,0	7,0	9,5	12,5	16,5	21,1	27,8	36,2	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0
56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,5	24,1	31,0	41,6	51,6	65,0	80,6	100,9	128,2	160,0	195,0
58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,0
60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0
62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,0
64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	105,0
66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,0	52,5	70,0	88,0
68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0
70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,5	19,8	25,5	33,9	44,4	57,4
72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,5
74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,0
76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0
78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,5	8,5	10,5	13,0	15,8
80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2,4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0
82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8

Spannung der Lösungen von Salpetrigsäure in Schwefligsäure.

Spez. Gew. der Schwefelsäure bei 23°	g N_2O_3 auf das Liter Säure	1 l Stickstoff von 0° u. 760 mm führt n mg N_2O_3 bei der Temperatur t weg		Spez. Gew. der Schwefelsäure bei 23°	g N_2O_3 auf das Liter Säure	1 l Stickstoff von 0° u. 760 mm führt n mg N_2O_3 bei der Temperatur t weg	
		t	n			t	n
1,824	142,0	37°	0,079 mg	1,666	9,403	45°	2,69 mg
1,791	28,4	41,4	0,009	—	7,730	55	9,59
—	—	61,2	0,049	1,642	14,652	28,1	2,00
1,774	28,4	40,1	0,009	—	—	42	4,58
—	—	62,1	0,095	—	—	63,4	21,73
—	—	89,7	0,274	—	—	75,8	56,58
1,745	25,876	29,5	0,044	1,624	9,995	90,1	36,44
—	—	61,4	0,196	—	10,795	89,9	40,39
—	—	75	0,402	1,606	11,558	91	64,38
—	—	88,9	0,980	1,603	1,259	70	4,90
1,672	4,734	29,5	0,29	1,601	2,500	40	0,94
—	—	46	0,37	—	2,216	65,2	7,29
—	—	75	1,29	1,597	1,792	90	11,77
—	4,500	58	0,54	—	12,500	89,9	109,15
—	4,640	90	2,72				

In einer inerten Atmosphäre giebt eine nitrose Schwefelsäure mehr oder weniger N_2O_3 ab, je nach der Konzentration, der Menge der Salpetrigsäure und der Temperatur. Entfernt man eine geringe Menge der N_2O_3 direkt oder durch Reduktion zu NO, so wird die Säure mehr N_2O_3 abgeben und umgekehrt solches aufnehmen, wenn NO zu N_2O_3 oxydiert wird. Durch Temperaturerhöhung und noch viel schneller durch Verd. der Säure erhöht sich die Spannung der N_2O_3 bedeutend. Selbst die Ggw. von SO_2 verhindert nicht die Auflösung von N_2O_3 in gehörig konz. Säure, wenn Sauerstoff im Überschusse vorhanden ist, und die Tension der vorhandenen N_2O_3 gröfser als die der betreffenden Säure ist. Dagegen wird die SO_2 die nitrose Säure zers., wenn die äufsere Spannung der N_2O_3 kleiner, als diejenige der Lsg. ist, oder bei Verd. der Lsg. oder Erhöhung der Temperatur. Sei z. B. eine Säure von 57° B., die mit so viel N_2O_3 gesättigt ist, dafs für eine bestimmte Temperatur das Gleichgewicht mit der umgebenden Gasmasse hergestellt ist, als Nebel suspendiert, so wird sich bei Abkühlung ein Teil des Wasserdampfes niederschlagen und die Säure verdünnen, so dafs diese etwas N_2O_3 abgiebt, welche durch SO_2 zu NO reduziert wird; es entsteht NO und H_2SO_4, und wenn die Temperatur wieder steigt, wird die dadurch auf 57° B. konzentrierte Säure wieder die Verb. von NO und O verursachen und die gebildete N_2O_3 fixieren. Es finden die Rkk. statt:

I. Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Nebenreaktionen.

1. $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_5NH.$
2. $2NO + O = N_2O_3.$
3. $NO + O = NO_2.$
4. $2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_5NH.$
5. $2SO_2 + 3N_2O_3 + H_2O = 2SO_5NH + 4NO.$
6. $2SO_2 + 4NO_2 + H_2O = 2SO_5NH + 2NO.$

II. Freimachen der Salpetrigsäure und Nebenreaktion.

7. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$
8. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO.$

Aus der Theorie leitet Sorel für den Gloverturm die Forderung her, dafs er von mäfsiger Höhe aber weiten Querschnitt zu machen, in seinem Oberteile gegen zu grofse Abkühlung zu schützen, und dafs er mit möglichst konz. Säure zu speisen sei; Forderungen, welche sich in der Praxis schon vorher als berechtigt gezeigt haben. Des weiteren verfolgt Sorel an der Hand seiner — die Lunge'sche Theorie erweiternden — Anschauung im einzelnen die Vorgänge in den Bleikammern und findet die experimentelle Bestätigung derselben in allen Punkten. Das Maximum der Säurebildung an den Stellen, wo die Nitrosylschwefelsäure in die Abkühlungszone, also in die Nähe der Wand kommt, wird erklärt durch die Verd. der Nitrosylschwefelsäure infolge der Abkühlung (Niederschlagen von W.). Man kann die vermehrte Säurebildung indirekt erkennen an der einige Zentimeter von der Wand vorhandenen Temperaturerhöhung. Die Rolle der Verbindungsröhren besteht hauptsächlich darin, dafs sie, zusammen mit der Hinterwand der ersten und der Vorderwand der zweiten Kammer eine grofse Abkühlungsfläche bilden. Die Gase verlieren 20—30°, es kondensiert sich W. auf dem Säurenebel, setzt eine grofse Menge N_2O_3 in Freiheit, und die vorher fast zum Stillstand gekommenen Rkk. können einen neuen Aufschwung nehmen. Zur Umgestaltung des Kammersystemes leitet Sorel aus seinen theoretischen Betrachtungen und experimentellen Ergebnissen — die zu ausgedehnt sind, um erschöpfend im Auszuge wiedergegeben werden zu können — die Vorschläge her, man solle nach dem Gloverturme zunächst eine Kammer von der Hälfte der gewöhnlichen Gröfse anlegen, dann hinter dieselben eine Reihe von Kühlröhren und darauf zwei oder drei kleine Türme, in denen Kammergas und Wasserdampf von unten nach oben streichen, während 60 grädige H_2SO_4 herunterrieselt. In diesen Türmen werden

ebenso wie im Gloverturme die salpetrigen Gase „wie ein Weberschiffchen hin und her fliegend" die Oxydation der SO_2 bewirken. Man erspart nach SOREL's Rechnungen mit drei Türmchen 60% des Kammerraumes. Durchaus notwendig ist es, wegen der grofsen Temperaturerhöhung in den Türmchen die Wärme auf irgend eine Weise abzuleiten. Der Vf. schliefst sich den Ausführungen von SOREL im wesentlichen an. (ZAng. 1889. 265—80. [15/5.].) BODLÄNDER.

A. Riche, *Die Sodaindustrie.* Vf. bespricht die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Sodaindustrie seit der Entdeckung des Ammoniaksodaprozesses und die Verwertung der dabei auftretenden Nebenprodukte, wie Salzsäure, Chlor etc. bei den verschiedenen Verfahren. (JPCh. [5.] **29**. 495—502. 15/5.) PROSKAUER.

Suilliot, *Darstellung von Borax.* Die Hauptmenge des in Europa dargestellten Borax wird aus dem kleinasiatischen Calciumborat gewonnen, aus welchem man durch HCl die Borsäure abscheidet, die man dann durch Zufügung der berechneten Menge Natriumcarbont in das saure Borat überführt. Behandelt man direkt das Calciumborat mit Natriumcarbonat, so entsteht *neutrales* Natriumborat; Vf. versuchte, dieses durch Behandlung mit CO_2 in saures Borat unter Abscheidung von Carbonat überzuführen. Das Verfahren war aber bisher nicht technisch ausführbar wegen der grofsen Mengen Fl. Die Einw. (der CO_2?) ist eine vollständige, nur bei Temperaturen unter 40°, und darauf hofft Vf. noch ein Verfahren zur billigen Darst. des Borax gründen zu können. (BPar. [3.] **1**. 546. Mai [5/4.*].) BODLÄNDER.

E. Pfeiffer, *Steinholz.* Das Steinholz, welches zur leichteren Herstellung tropischer Wohnungen unter Anwendung lediglich eiserner Verbindungsstücke empfohlen wird, besteht aus dem *Magnesiacement*, etwa $MgCl_2$, $5MgO + 14H_2O$ im Gemenge mit Sägemehl. Der auf der Wiener Weltausstellung prämiierte Kajalith bezw. eine aus ihm verfertigte Tischplatte sollte durch Wasserglas gehärteter Gips sein, war aber Magnesiacement, und erwies sich derselbe gegenüber dem Einfluſs der Witterung nicht standhaft. Wie das Sägemehl derartigen Gemengen Zähigkeit und Zusammenhalt erteilt und sie auch gegen Witterungseinflüsse unempfindlicher macht, wurde vom Vf. in seinem Handbuche der Kaliindustrie dargethan. (Ar. 459—60. 31/5. Jena.) WACHTER.

Julius Stoklasa, *Über die Zusammensetzung und die Natur der Spodiumabfälle.* Vf. weist aus einer Analyse von Spodium, welches in Öfen nach dem Systeme F. SEBOR gebrannt wurde, nach, daſs in demselben das Calcium nicht völlig als Phosphat, Sulfat, Carbonat, Silikat und Fluorid gebunden erscheine, sondern daſs ein Überschuſs von 1,75% CaO darin vorhanden sei, und hebt hervor, daſs in den frischen Knochen neben $Ca_3P_2O_8$, wie dies bereits auch BERZELIUS angegeben, $CaHPO_4$ sich finde. Im Knochenmehle hat Vf. bereits früher Dicalciumphosphat nachgewiesen. Im Spodium und seinen Abfällen kommt ohne Zweifel neben $Ca_3P_2O_8$ das $5Ca_3P_2O_8 + CaO$ vor. Daſs fossile Knochen aus diluvialem Thon (Elephas primigenius) einen bedeutenden Überschuſs an CaO enthalten, und zwar bis 5%, wurde vom Vf. schon mehrmals konstatiert. Die Zuckerfabriken bringen das gebrauchte Spodium als altes Spodium, Spodiumgries und Spodiumpulver in den Handel. Vf. giebt Analysen dieser Sorten und wendet sich dann gegen die Art der Berechnung des Tricalciumphosphats aus der nach der Molybdänsäuremethode gefundenen P_2O_5, indem es wahrscheinlich ist, daſs ein Teil der letzteren als Eisen-, bez. Aluminiumphosphat im Spodium vorhanden sei. Die Methode der Bestimmung der P_2O_5 nach der Uranmethode, bei welcher die Anwesenheit des Eisen- und Aluminiumphosphats Berücksichtigung findet, wird jedoch bei Vorhandensein gröſserer Mengen der letztgenannten Körper sehr unsicher.

Vf. empfiehlt zur Bestimmung der P_2O_5 im Spodium etc. die Molybdänsäuremethode mit der Modifikation von P. WAGNER und das Auswaschen des phosphormolybdänsaurem Ammoniaks nach dem Vorschlage von A. ISBERT und A. STUTZER

mit W., in welchem das Phosphormolybdat unl., kieselmolybdänsaures Ammoniak aber l. ist. Eisenoxyd und Thonerde sind zu ermitteln und als Phosphate in Rechnung zu ziehen. Die an jener nicht gebundene P_2O_5 allein ist bei der Bestimmung von Spodiumabfall etc. als Tricalciumphosphat zu berechnen.

Die Beschaffenheit der aus dem Spodiumabfall gewonnenen Superphosphate ist abhängig von der Natur der Abfälle. Dieselben sollen mindestens 66% $Ca_3P_2O_8$ und dürfen höchstens 10% $CaCO_3$ enthalten. Unrichtig ist nach dem Vf. die Ansicht E. Meissl's, dafs die Anwesenheit von 0,6—2% Eisen- und Aluminiumphosphat im Spodiumsuperphosphat eine Beimengung von Mineralphosphat beweise. Erfahrungsmäfsig enthält das Superphosphat wenigstens die Hälfte des gesamten Quantums von Eisenoxyd und Phosphorsäure, welche im ursprünglichen Spodium enthalten waren. Bei Verwendung einer unreinen Säure (Abfallsäure) wird die Menge der Eisensalze des Prod. vermehrt. (LCh. **13**; ChZ. **13**. Rep. 147. 18/5.) Sachsse.

Sell, *Technische Erläuterungen zu dem Entwurfe eines Gesetzes, betreffend Aufhebung der §§ 4 und 25 des Gesetzes vom 24. Juni 1887 über die Besteuerung des Branntweins.* Der Bericht beleuchtet die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Branntweines vom physiologischen und sanitätspolizeilichen Standpunkte aus (Äthylalkohol und dessen Homologe, Aldehyd, Furfurol), den Reinigungszwang in anderen Ländern und die aus diesen Darlegungen in Bezug auf den § 4 des Branntweinsteuergesetzes zu ziehenden Schlufsfolgerungen. Im Gesundheitsamt sind 265 verschiedene Branntweine aus verschiedenen Teilen des Reichsgebietes auf ihren Gehalt an Fuselöl untersucht worden. Davon enthielten 256 oder 96% unter 0,3% Fuselöl in 100 Tln. Fl. und nur 9 (4%) mehr als diese Menge.

Die Frage nach der Schädlichkeit der Verunreinigungen des Branntweines, wenn sie auch noch nicht völlig geklärt ist, verdient in vollem Mafse die ihr geschenkte Aufmerksamkeit. Ebenso dürfte auch daraus die Überzeugung abgeleitet werden, dafs nicht der Kartoffelbranntwein als der allein schuldige Teil erklärt werden kann, dafs vielmehr auch die Getreide-, Frucht-, Obst-, Hefen- und Tresterbranntweine, sobald es sich um eine sanitätspolizeiliche Frage handelt, nicht unbeachtet bleiben dürfen. Es müssen noch weitergehende Ermittelungen technischer und sanitätspolizeilicher Natur angestellt werden, ehe es angängig ist, die Frage des Reinigungszwanges so zu regeln, dafs bei weitgehendster Berücksichtigung der hygienischen Seite dieser Frage die unter allen Umständen nicht ganz zu vermeidende Schädigung der verschiedenen Zweige des in Deutschland so zahlreich vertretenen Brennereigewerbes zum wenigsten durch wohl überlegte Mafsregeln gesetzlicher Art auf ein Minimum herabgesetzt werde. Eine Bevorzugung der Tresterbranntweine etc. gegen den Kartoffelbranntwein läfst sich nicht rechtfertigen. Zuntz (Generalvers. des Ver. Spiritus Fabr. in Deutschland 22. u. 23. Febr. 1889. Berlin) ist der Ansicht, dafs man nach den bisherigen Erfahrungen nicht berechtigt sei, eine Fuselmenge von $^8/_{10}$ und selbst $^4/_{10}$ auf 100% A. für besonders schädlich zu halten und von solchen Fuselmengen zu verlangen, dafs sie unbedingt aus dem Branntwein entfernt werden müssen. Die Trinker geben einem verd. Rohspiritus vor einem im gleichen Mafse verd. reinen Spiritus den Vorzug, und könnten die Kleinverkäufer, um dem Geschmack des Trinkers zu genügen, dazu geführt werden, dem spirituösen Getränk noch nachträgliche Beimischungen zuzugeben, die, wenn auch nicht ausschliefslich, so doch in manchen Fällen, wie z. B. Absynth, schädlich sein könnten.

Auch ist die Frage zur Zeit noch nicht spruchreif, so dafs man den Brennern schon jetzt ein Verfahren zur Reinigung vorschreiben könnte. (Arb. Kais. Ges.-Amt **5**. 321—47. Mai.) Proskauer.

E. Sorel, *Über die Rektifikation des Alkohols.* Vf. stellt mathematische Betrachtungen über die Theorie der bei der Destillation angewandten Säulen- oder Kolonnenapparate an. (Cr. **108**. 1128—31. [27/5.*] u. 1204—7. [11/6.*].) Sachsse.

J. A. Vogel, *Portugiesische Weine.* Der A-Gehalt wurde mit Hilfe des SALLERON'schen Destillationsapparates bestimmt; es wurden $^2/_3$ des Vol. abdestilliert, der Tanningehalt nach LÖWENTHAL durch Titrieren mit Permanganat, die Säure wurde als H_2SO_4 berechnet. Die Ermittelung des Extraktgehaltes erfolgte mittels des HOUDRAT'schen Önobarometers, die der Farbe und deren Intensität mittels des SALLERON'schen Kolorimeters.

Nr.	Bezeichnung des Weines	Sp. G.	Alkohol (Volum-proz.)	Farbe	Intensität der Farbe	Im Liter waren enthalten g:				
						Extrakt	Tannin	Säure	Zucker	Asche
1	Roter Tischwein	0,9940	11,00	4″ violett-rot	133,5	24,200	0,154	4,994	0,930	2,760
2	„ „	0,9920	10,50	1″ rot	172,5	24,900	0,462	5,159	0,940	2,920
3	Gemeiner Rotwein	0,9900	13,95	rot	152,0	26,045	0,330	3,698	1,030	3,108
4	„ „	0,9940	13,90	5″ violett-rot	141,5	27,210	0,880	5,936	1,390	2,800
5	„ „	0,9940	12,90	rot	255,0	24,690	0,220	4,617	1,170	2,580
6	„ „	0,9900	13,90	rot	221,0	25,480	0,594	4,994	0,712	3,348
7	„ „	0,9950	15,00	5″ violett-rot	148,0	34,740	0,330	6,031	0,620	2,800
8	„ „	0,9960	10,95	„	168,0	23,480	0,220	5,300	0,861	2,720
9	„ Weifsw.	0,9900	14,00	weifs	—	22,000	0,154	5,819	2,670	2,960
10	„ „	0,9940	16,00	„	—	28,700	0,264	4,806	4,710	2,840
11	„ Rotwein	0,9890	14,90	1″ rot	449,0	19,300	0,154	4,712	0,659	2,320
12	„ „	0,9920	14,40	5″ violett-rot	240,0	25,500	0,440	4,358	0,917	2,480
13	„ „	0,9920	14,40	4″ „	167,0	23,000	0,396	4,452	1,767	2,360
14	„ „	0,9920	13,90	4″ „	112,0	21,760	0,176	4,429	1,100	3,380
15	Roter Tischwein	0,9910	13,00	5″ „	148,0	22,400	0,506	5,159	0,724	3,480
16	Weifs. schäum. W.	0,9850	16,90	goldfarbig	—	20,34	0,0	4,735	2,250	1,680
17	Gemeiner Rotwein	0,9890	14,40	4″ violett-rot	—	24,28	0,572	4,335	0,952	3,080
18	Roter Tischwein	0,9900	13,00	3″ „	127,0	22,80	0,396	3,651	0,642	2,840
19	Weifser Tischwein	0,9860	14,90	rosa	—	16,40	0,154	4,617	2,020	2,340
20	Neuer, strk. Rotw.	0,9900	14,00	5″ violett-rot	236,0	22,40	0,132	4,547	0,755	2,480
21	Gemeiner Rotwein	0,9900	14,70	4″ „	122,0	23,00	0,572	3,699	1,000	2,840

Die Herkunft der Weine ist folgende: 1. Castello de Paiva, 2. Sever de Vouga, 3—5. Aradia etc. (ZAng. **89**. 043—44. [1/5.].) FRIEDHEIM.

M. Irmisch, *Über den Einfluſs der aus Würze erzeugten Röststoffe auf die Gärung.* Nachdem Vf. früher (**89**. I. 490) gezeigt hat, daſs der Zusatz von gerösteten Würzebestandteilen auf die Gärung der Würze einen Einfluſs nicht ausübt, teilt er jetzt von NIEMEYER ausgeführte ähnliche Versuche über die Wirkung von Karamelzusatz auf die Gärung von Rohrzuckerlsg. mit. Das Ergebnis derselben entsprach ganz denjenigen des Vf.; es wurde nämlich festgestellt, daſs Karamelzusatz die Gärung zu beeinträchtigen nicht geeignet ist. Nachdem sich so der geröstete Zucker als wirkungslos gezeigt hatte, suchte NIEMEYER weiter festzustellen, ob sich ein Einfluſs bei der Gärung bemerkbar machen würde, wenn man verschieden groſse Mengen eines aus geröstetem Malz hergestellten Auszuges einer helleren Würze hinzufügte. Es wurde auch hier ein negatives Resultat erhalten, insofern als auch Zusatz von Röstmalzauszug die Gärung nicht beeinträchtigte.

Im Anschluſs an die NIEMEYER'schen Versuche erprobte Vf. nun weiter die Prodd. der trocknen Destillation von eingedampfter Würze und von Malz. Sieht man hierbei ab von zwei Destillaten, welche bei in der Praxis auſser Betracht bleibenden Tempeperaturen (200°) erzeugt worden waren, und welche einen ekelhaften, kreosotähnlichen Geruch hatten, so folgt aus den übrigen Resultaten, daſs die in der Praxis etwa in Betracht kommenden, bei nicht ganz so hohen Temperaturen entstandenen Würze- und Malzdestillate keinen gärungshindernden Einfluſs haben.

Die Erfolglosigkeit aller bisher beschriebener Versuche scheint nun darauf hinzudeuten, dafs ein Herabsinken des Vergärungsgrades wohl weniger in störenden, gärungshindernden Würze-Antheilen zu suchen ist, als vielmehr in Substanzveränderungen der einzelnen Würzen selbst, welche zwar mit der Bräunung und Dunkelfärbung der Würze immer gemeinsam auftreten, aber einen direkten Zusammenhang damit nicht haben. Es gelang nun dem Vf., derartige Substanzveränderungen in der Würze herbeizuführen und mit einer und derselben Würze einen willkürlich herabgeminderten Vergärungsgrad zu erzielen. Eine ganz bedeutende und für die Gärung wichtige Veränderung erleidet Würze nämlich, wenn man dieselbe unter Hochdruck stark erhitzt. Die Würze ist dann weniger gärungsfähig, als sie es vor dem Erhitzen war, und das aus ihr erzeugte Bier hat demgemäfs einen geringeren Vergärungsgrad. Der Säuregehalt des aus einer unter Hochdruck erhitzt gewesenen Würze gewonnenen Bieres ist höher als der des Bieres, welches dieselbe ohne weitere Vorbereitung zur Gärung gebrachte Würze liefert. Die Farbe der Biere, welche man erhielt, war entsprechend der dunklen Farbe, die die Würzen durch das Erhitzen angenommen hatten, dunkel. Der Geschmack der gewonnenen Biere war ganz charakteristisch, von einer eigentümlichen Süfse und porterartig, mit dem bekannten säuerlichen Porter-Beigeschmack. Die Schwefelsäure in den Gärverschlüssen, also den Vorrichtungen, bei denen die bei der Gärung entweichende CO_2 eine kleine Schicht konz. Schwefelsäure passieren mufs, blieb bei der Gärung normaler Würze an Farbe unverändert, während sich stets, wenn die Gärflasche unter Hochdruck erhitzte Würze enthielt, eine Färbung der Schwefelsäure zeigte. Es deutet dies darauf hin, dafs bei der Gärung der unter Hochdruck erhitzten Würze mit der Kohlensäure organische Gase entweichen. (WBr. **6**. 413—17. 10/5.) SACHSSE.

Alfred Joergensen, *Die zymotechnische Wasseranalyse in Hueppe's Buch: Die Methoden der Bakterienforschung.* (4. Aufl. Wiesbaden 1889.) Vf. wendet sich gegen die Stelle in HUEPPE's Buch, in der dieser die HANSEN'sche Methode bespricht und u. a. sagt, dafs HANSEN seine Methode zur Unters. von Brauwässern (**88**. 221) als eigene Methode hinstellt". Da dadurch die Leser unrichtige Vorstellungen über die Arbeiten HANSEN's bekommen und namentlich keine Aufklärung über den von HANSEN als Resultat sehr vieler Vorarbeiten angewendeten Vorgang bei einer solchen zymotechnischen Analyse des W. erhalten, giebt Vf. den wesentlichen Inhalt von HANSEN's Abhandlung kurz an und knüpft daran einige Bemerkungen. (CBk. **5**. 724—27. 24/5. [März.] Kopenhagen) PROSKAUER.

Jules Joffre, *Über den Widerstand der auf die Faser fixierten Farbstoffe gegen das Licht.* Vf. hat die früher (**88**. 877) begonnenen Verss. fortgesetzt und namentlich auf die Steinkohlenteerfarbstoffe ausgedehnt. Bei Ausschlufs des Sauerstoffs werden viele Farbstoffe, wie besonders das Cyanin vom Sonnenlicht, welches sie in Ggw. von Sauerstoff in wenigen Stunden bleicht, gar nicht angegriffen; andere aber, wie z. B. die Pikrinsäure, leiden bei Ausschlufs von Sauerstoff ebenso stark von Sonnenlicht wie an der Luft. Die zur Appretur der Gewebe angewandten Stoffe, wie Eiweifs, Gelatine, Stärkekleister, Traganth etc. vermögen, in starker Schicht auf die Gewebe aufgetragen, den Luftsauerstoff auszuschliefsen und manche Farbstoffe auch im Sonnenlicht vor dem Verblassen zu schützen. In den dünnen Schichten aber, in denen sie in der Praxis auf die Stoffe aufgetragen werden und allein aufgetragen werden können, haben sie gar keinen schützenden Einfluſs. (BPar. [3.] **1**. 553—55. Mai. [12/4.*].) BODLÄNDER.

Otto Mühlhäuser, *Über die Synthese der Rosaniline aus aromatischen Amidokohlenwasserstoffen unter Mitwirkung Halogen abgebender Mittel.* Aus einer Mischung dreier Mol. Basis ein und derselben oder verschiedener Art kann der Theorie nach ein Rosanilin immer dann hervorgehen, wenn in 1 Mol. des Gemisches wenigstens ein-

mal C methyliert ist, die beiden anderen Basenmoleküle, aber mindestens noch je ein freies, dem aromatischen Kerne angehöriges H-Atom besitzen. Die Erfahrung zeigt aber, dafs nicht alle Amingemische, welche diesen Bedingungen genügen, bei der Dehydrierung Rosaniline hervorgehen lassen. Meist thun es nur solche Mischungen, deren Zus. das Zustandekommen rein paraamidierter Triphenylcarbinole voraussehen läfst. Da im allgemeinen solche Rosaniline, welche eine oder mehrere Amidogruppen ortho oder meta zur Carbinolgruppe gestellt haben, bei der Dehydrierung unter Verlust des Rosanilincharakters verändert werden, so bleibt es dahingestellt, ob Basengemische, welche der Theorie nach ein Rosanilin bilden können, wirklich auch ein solches bei der Halogenierung vorübergehend entstehen lassen, und dasselbe durch eine sekundäre Rk. weiter umgewandelt wird, oder aber ob derartige Basengemenge überhaupt nicht unter Amidotriphenylcarbinolbildung reagieren. Beides dürfte statthaben. In einem Falle wird wirklich Rosanilin entstehen und dasselbe dem Dehydriermittel und der Schmelztemperatur widerstehen, bezw. deren Angriffen unterliegen, im anderen Falle dürfte das den theoretischen Anforderungen genügende Amingemisch in ganz anderer Weise verändert werden. Zur Umwandlung passend zusammengesetzter Amingemische können eine Reihe von einheitlichen Substanzen oder von Stoffgemischen dienen, welche Halogen abzugeben vermögen. Vf. stellt in verschiedenen Tabellen die Halogene, Halogenmetalle, Halogenmetalloide und Halogenentwickelungsgemische zusammen, welche als Dehydriermittel für Rosanilinbildung tauglich befunden worden sind. Gleichzeitig enthalten diese Tabellen Angaben über die Art des Amingemisches, sowie Litteraturnachweis und Angabe der auf die verschiedenen Vorschriften genommenen Patente. (D. **272**. 376—82. 28/5.) SACHSSE.

Arnold, *Entwickelung mit Brenzcatechin.* Vf. giebt dem, allerdings etwas teueren, chemisch reinen Brenzcatechin den Vorzug. Die wss. Lsg. hält sich monatelang. Mit einem Gramm dieser Substanz entwickelt man 100—150 Platten 13 × 18. Man löst 1 g Brenzcatechin in 100 ccm W. und 20 g kohlensaures Natron in 100 ccm W. Um eine Platte 18 × 24 zu entwickeln, giebt man auf 60—80 ccm W. 1 ccm der Brenzatechinlsg. (etwa 16 Tropfen) und 5—10 ccm der Natronlsg. Für Momentbilder kann man die Menge ersterer Lsg. auf 5 ccm vermehren.

Als Vorteile dieses neuen Entwicklers giebt Vf. folgendes an: 1. Die Negative bekommen eine Färbung, die beim Drucken sehr günstig ist. 2. Die Platten schleiern nicht. 3. Sobald sie im Entwickler sind, verlieren sie ihre Empfindlichkeit gegen das Licht, so dafs man sie in Entfernung eines halben Meters von einer Gasflamme oder auch bei schwachem zerstreuten Licht entwickeln kann. 4. Bei selbst geringer Temperatur (5—6°) wirkt der Entwickler noch kräftig genug. 5. Die Entwicklung ist so langsam, dafs man bis zu 15 mal ohne Schaden überbelichten kann; 6. Der Entwickler befleckt die Finger nicht. 7. Er ist billiger als jeder andere. 8. Die Substanzen lösen sich leicht, deshalb ist die Herstellung des Entwicklers einfach. 9. Für die Reise braucht man für 500 Platten 13 × 18 nur 5 g Brenzcatechin und 1 Kilo kohlensaures Kali. (Bull. de l'Assoc. Belge de Photogr.; PhotA. **30**. 161—62.) ARENDT.

Thomas, *Hydrochinonentwickler.* Die Vorschrift des Vf.'s lautet: A. Wasser 128, schwefligsaures Natron 32, Hydrochinon 5, Zitronensäure 2, Bromkalium 1. — B. Wasser 128, Ätznatron 5. — Vor dem Gebrauch werden A und B zu gleichen Teilen gemischt. (PhotA. **30**. 162—63.) ARENDT.

E. Schilling, *Dowsongas.* Das Gas, dessen Darst. von DOWSON im Jahre 1883 angegeben wurde, findet auch in Deutschland vielfache Verwendung zu Heizzwecken und namentlich zum Betriebe von Gasmotoren. Es wird bereitet, indem überhitzter Wasserdampf gleichzeitig mit einem gewissen Quantum Luft durch einen Injektor unter den Rost eines Generators eingeblasen wird, der mit Anthracit gefüllt ist. Über dem Roste des Schachtes geht die Verbrennung eines Teiles des Anthracits zu

CO_2 vor sich; die dabei erzeugte Wärme muſs ausreichen, um die Reduktion der CO_2 durch die Kohle zu CO und des Wasserdampfes zu Wasserstoff zu ermöglichen. Das erzeugte Gas ist also ein Gemenge von Generator mit Wassergas. Das Gas wird in einem mit Koks gefüllten Scrubber gereinigt und gelangt in einen verhältnismäſsig kleinen Behälter und von da in den Motor. Ein Mann genügt zur Bedienung des Dampfkessels (für den überhitzten Dampf) des Generators und des Motors. Die Zus. des Gases in Volumprozenten und sein Heizwert, verglichen mit dem anderer Gassorten ist:

	CO_2	CO	H_2	CH_4	schwere KW.	N_2	Heizwert von 1 cbm
Münchener Leuchtgas . . .	1,6	9,6	49,6	30,7	4,7	3,8	5379
Generatorgas aus Coke . . .	4,5	25,7	Spuren	—	—	69,8	773
Generatorwassergas, normal . .	8,8	23,2	12,7	—	—	55,3	1026
Generatorwassergas mit Wasserdampfüberschuſs	14,2	16,0	19,9	—	—	49,9	1009
Dorsongas	6,0	23,0	17,0	2,0	—	52,0	1313
Wassergas	2,7	43,8	49,2	0,3	—	4,0	2884
Gemisch aus 1 cbm Wassergas und 4 cbm Wassergas . .	2,2	30,8	11,2	—	—	55,8	1223

Zur Darst. des Dowsongases darf nur Anthracit genommen werden, weil das Gas frei von teerigen Bestandteilen sein muſs, und weil ein aschereicheres Material durch Verschlackung des Rostes die Luftzufuhr ungleichmäſsig machen würde. Es werden zur Erzeugung einer effektiven Pferdekraft 0,7 kg Anthracit und 0,1 kg Koks (für die Dampferzeugung) gebraucht; da theoretische Berechnung und praktische Erfahrung gleichmäſsig ergaben, daſs ca. 3 ccm Dowsongas mit 3939 Kalorien eine Pferdekraft liefern, so folgt, daſs von den 5320 Kalorien der 0,7 kg Anthracit samt den 700 Kalorien der 0,1 kg Koks 65% vom Heizwerte des angewandten Brennmaterials nutzbar gewonnen werden. Ähnliche Berechnungen für Leuchtgas ergaben eine Ausnützung von 49% des Heizwertes der Kohle, für Wassergas von 36%. Die Ausnützung ist also beim Dowsongas die vollkommeste.

Die Vorteile der Verwendung des Dowsongas liegen sonach wesentlich in der gröſseren Billigkeit; der Betrieb ist billiger als der Dampfbetrieb und nur halb so teuer als der mit Leuchtgas. Zu dem ermöglicht die viel gröſsere Einfachheit der Anlage und des Betriebes, als sie bei Leuchtgas und Wassergas möglich wäre, eine Anwendung des Dowsongases in einzeln gelegenen Betrieben. Ein Nachteil und Hindernis der allgemeinen Einführung liegt darin, daſs der Anthracit in Deutschland nur in kleinen Mengen bei Aachen gefunden wird, und daſs der englische Anthracit teurer würde, sobald er mehr verwendet wird, wodurch ein Hauptvorzug des Dowsongases verloren geht. Ein fernerer Übelstand ist der groſse Gehalt des Dowsongases an CO; doch wird es wohl gelingen, unter Anwendung der von Lunge (**89.** I. 134) angegebenen Vorsichtsmaſsregeln gegen Gesundheitsschädigung durch das CO das Eintreten von Unfällen zu verhüten. Das Dowsongas wird hauptsächlich mit der Dampfmaschine in Konkurrenz treten, dort, wo ein ziemlich gleichmäſsiger hoher Bedarf an Kraft vorhanden ist, nicht aber mit dem Leuchtgas in den Betrieben, in denen Leuchtgasmotoren am meisten angebracht sind, wo nämlich ein wechselnder u. mit keinen Umständlichkeiten verbundener Bezug von Kraft ermöglicht sein muſs. (Gas. **32**. 424—32. München.) Bodländer.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 3. 20. Juli.

Apparate.

A. Ungerer, *Ein neuer Auslaugungsapparat für kontinuierlichen Betrieb.* Dieser Apparat (Fig. 12) dient mit Vorteil, wenn es sich um die Extraktion von Stoffen handelt, welche flüchtige Bestandteile enthalten, die bei der gewöhnlichen Art der Extraktion durch Abdestillieren des Lösungsmittels zum Teil verloren gehen können. Er verbindet die Vorteile einer REAL'schen Presse mit einer Diffusionsbatterie und besteht nach des Vf.'s Beschreibung aus einer Anzahl cylindrischer Glasgefäfse *a*, *b*, welche oben eine weite Mündung haben und nach unten in eine Röhre auslaufen, welche durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. Die obere Öffnung ist mit einem Stöpsel aus Kork oder Kautschuk geschlossen, welcher mittels einer Messingfassung *e* durch Bajonettverschluſs festgehalten wird. Der Stöpsel ist durchbohrt, so daſs er das untere Ende eines gleichen Glasgefäfses aufnehmen kann.

Beim Gebrauch werden mehrere (6 bis 12) solche Gefäfse mit den auszuziehenden Stoffen gefüllt, nachdem unten etwas Baumwolle oder Asbest eingebracht ist, um Verstopfung der Röhre zu verhindern u. dann, wie es aus der Abbildung ersichtlich ist, aufeinandergesteckt, so daſs solche unter sich luftdicht verbunden sind u. eine Säule bilden, welche an einem Gestell befestigt ist, welches jedem einzelnen Gefäfse eine geeignete Unterstützung bietet. Das Gestell besteht aus einem an der Wand befestigten Brett oder einer freistehenden Säule, welche in geeigneten Zwischenräumen je zwei Zapfen hat, die so weit voneinander abstehen, daſs die Gläser bequem dazwischen durchgehen; auf diesen Zapfen ruht ein Brettchen mit einem hufeisenförmigen, nach hinten offenen Ausschnitt, durch welchen die Röhre des Glases durchgeht, und dieses sicher unterstützt ist. Es lassen sich so leicht eine gröfsere Anzahl Gläser aufeinander stellen.

Beim Füllen der Gefäfse ist auf ein etwaiges Aufquellen oder Schrumpfen der Stoffe Rücksicht zu nehmen.

Man läſst nun das Lösungsmittel auf den Inhalt des obersten Gefäfses laufen; entweder direkt oder, um den Druck noch mehr zu erhöhen, durch eine aufgesetzte lange Röhre, wie bei der REAL'schen Presse. Die Fl. durchdringt die auszuziehenden Stoffe und läuft von einem Glas zum anderen, um schlieſslich aus dem untersten als höchst möglich konz. Tinktur abzulaufen. Ein zu schnelles Ablaufen wird durch den untersten Hahn geregelt, bezw. verhindert. Die Anzahl der Auslaugegefäfse und die Geschwindigkeit des Ablaufens soll so geregelt werden, daſs das oberste Gefäfs bezw. dessen Inhalt vollkommen ausgelaugt ist, wenn das unterste abzulaufen beginnt. Der Zulauf wird alsdann abgesperrt, und läſst man die Fl. aus dem obersten Glase *a* ablaufen in das nächste. Hierauf wird unten abgesperrt und ein frisch gefülltes Gefäfs an das unterste gesteckt und die ganze Säule um ein Fach gehoben. Das Gefäfs *a* wird alsdann abgenommen, um entleert und wieder mit frischem Material gefüllt als unterstes angefügt zu werden. Die Lösungsflüssigkeit läſst man nun auf das jetzt oberste Gefäfs *b* laufen, und von dem untersten, nachdem es mit der konz. Tinktur sich gefüllt hat, zieht man, nachdem der Zulauf wieder unterbrochen wurde, so viel ab als konz. Tinktur, daſs *b* wieder frei von Fl. ist, worauf die Säule wieder gehoben und ein frischgefülltes Glas unten angefügt wird. In dieser Weise kann die Aus-

laugung ununterbrochen fortgesetzt werden, und erhält man so mit Ausnahme beim Beenden der Arbeit nur höchst konz. Lsgg.

Die Firma ALT, EBERHARDT & JÄGER in Ilmenau in Thüringen haben die Anfertigung des Apparates übernommen und denselben auch in sehr sachgemäßer Ausführung geliefert. (ZAng. 1889. 304—5. Juni.) ARENDT.

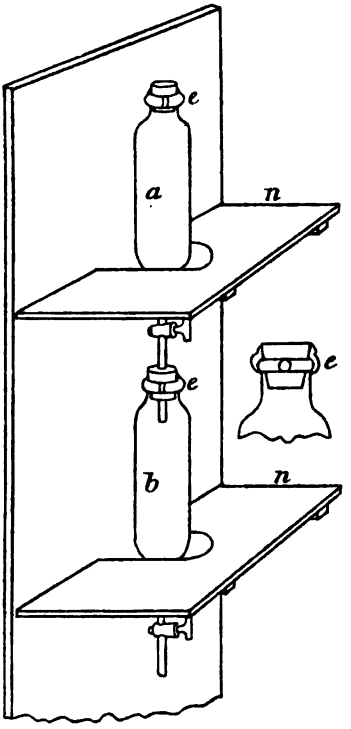


Fig. 12.

Fig. 13.

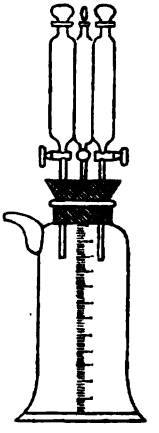


Fig. 14.

E. Stroschein, *Saug- und Meßvorrichtung für Meßpipetten geringen Inhalts.* Ein oben zugeschmolzenes Glasrohr wird mittels eines kurzen Stückes (steifen) Kautschukrohres über das obere Ende der Pipette geschoben (Fig. 13). Man nimmt letzteren in die linke Hand, faßt mit der rechten Glasrohr und Schlauch und schiebt diesen durch drehende Bewegungen nach oben oder unten, jenachdem die Pipette gefüllt oder entleert werden soll. (ChZ. **13**. 660. 25/5.) ARENDT.

C. F. Göhring, *Sauerstoffentwickler für Laboratorien.* Zur Entw. von O nach der vom Vf. (**89**. I. 125) empfohlenen Methode aus H_2O_2 dient der von der Firma MAX KAEHLER & MARTINI in Berlin in den Handel gebrachte Apparat (Fig. 14). Ein Standgefäß von 2—$2^1/_2$ l Inhalt wird mit geeignetem H_2O_2 bis zu einem Teilstriche gefüllt, welcher die anzuwendenden Kubikzentimeter H_2O_2 und mit 10 multipliziert die resultierende Menge O angiebt. Die drei auf der Flasche aufgesteckten Büretten beschickt man einzeln mit gewöhnlichem konz. Alkali — am besten Ammoniak, wegen der Reinheit der Büretten —, Kaliumpermanganatlösung (ca. 5 g in 1 l) und Phosphorsäure (konz.), und färbt das Alkali oder die Säure zweckmäßig mit Phenolphtaleïn, bezw. Methylorange. Soll der Apparat in Gang kommen, so öffnet man den Hahn der Ammoniakbürette u. läßt das Alkali bis zur gut alkalischen Rk. zufließen.

Wenige Tropfen Permanganat bringen die Sauerstoffentwickelung in Gang, die selbstthätig sich beendigt durch Wirkung eines Ventils, welches das Zurücksteigen der Fl. verhindert. Bedarf man kleinerer Mengen von Sauerstoff, so kann der Apparat doch voll mit Wasseroxyd beschickt werden. Man hat dann nur nötig, die alk. Fl. in der Flasche mit Phosphorsäure gut anzusäuern, worauf die Entw. stillsteht. Ein erneutes Alkalischmachen bringt sie wieder in Gang. Der Apparat ist für die gewöhnlichen Gasbehälter der organischen Laboratorien bemessen, braucht nur an die Waschflaschen angeschlossen zu werden und bedarf nicht der mindesten Beaufsichtigung. (ChZ. **13**. 660. 25/5.) ARENDT.

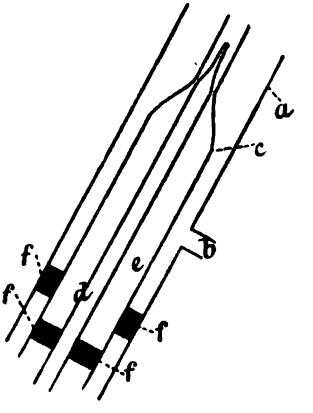


Fig. 15.

M. Lange, *Ein verbessertes Gebläse.* Die Wirksamkeit der gebräuchlichen Gebläselampen erhöht man durch Carburierung der Gebläseluft mittels Benzin. Da jedoch unter Umständen, bemerkt Vf., die Carburierung eine zu hohe wird, so verbindet man auch den nicht carburierten Luftstrom direkt mit dem Luftröhrchen. Durch entsprechend angebrachte Schraubenquetschhähne läfst es sich nun leicht erzielen, dafs immer das richtige Luftgemenge einströmt. Zur Entzündung der carburierten Luft strömt gleichzeitig durch den gewöhnlichen Gaszufuhrhahn eine kleine Gasmenge ein und bildet an der Öffnung des Gebläses eine kleine Zündflamme. Während das Gebläse in Thätigkeit ist, wird dieses Flämmchen mitgerissen und entfärbt. — Auf diese Weise erzielt man Stichflammen von geradezu erstaunlicher Länge und sehr hoher Temperatur.

Eine andere vorteilhaftere Art, dieselbe Wirkung zu erreichen, besteht darin, dafs man den Luftstrom innerhalb des äufseren Gebläserohres Gas aspirieren läfst. Dies wird erreicht, indem man in den Gebläsemantel einen kleinen Injektor einschaltet, wie aus beistehender Abbildung zu ersehen ist: *a* Gebläsemantel, *b* Gaszufuhrrohr, *c* Mantel des Injektors, *d* Luftrohr, *e* Öffnung des Injektors, *f* Dichtung. Das Gas wird von dem Luftstrom durch die Öffnung *e* aspiriert, demselben beigemischt und gelangt an der Öffnung des Gebläses zur Verbrennung. (ChZ. **13**. 660. 25/5.) AR.

O. Kleinstück, *Über die Benutzung der Mariotte'schen Flasche bei chemischen Arbeiten.* 1. *Wasserbad mit konstantem Niveau.* Fig. 16 zeigt die Zusammenstellung des Apparates. Der Wasserspiegel in dem mit der Flasche verbundenen Wasserbade stellt sich dauernd mit der unteren Öffnung der Röhre *ou* durch Nachfliefsen in gleiches Niveau. Das Glasrohr *g* soll dickwandig und eng (etwa 2 mm Durchmesser) sein.

2. *Spirituslampe mit konstantem Niveau.* Eine solche läfst in gleicher Weise herstellen, wenn man statt des Wasserbades eine unten mit Tubulus versehene Spirituslampe aus Blech anwendet.

3. *Vorrichtung zum selbstthätigen Nachfliefsen abzudampfender Flüssigkeiten.* Zu diesem Zwecke wird die Fl. in die MARIOTTE'sche Flasche gegossen u. die Abdampfschale in das Wasserbad *a* (Fig. 17) gesetzt, welches in der gleichen Weise, wie unter 1. beschrieben, mit einer zweiten MARIOTTE'schen Flasche verbunden ist. Das Ausflufsende des Rohres *r* taucht in die Fl. der Schale und bildet den Verschlufs der Flasche. Auch hier stellt sich der Flüssigkeitsspiegel in *a* mit dem unteren Ende der Röhre *ou* gleich. — Vf. beschreibt noch eine zweite etwas kompliziertere Einrichtung, bei welcher

das Ausflufsrohr nicht in die abzudampfende Fl. taucht, u. welche deshalb besonders für quantitative Analysen geeignet ist.

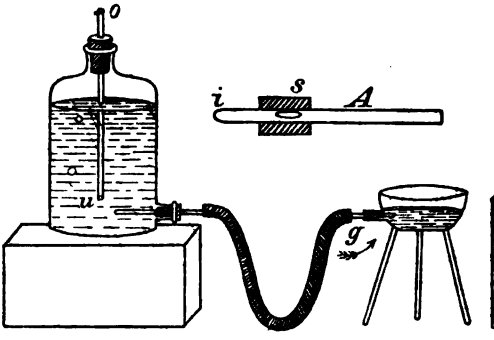


Fig. 16.

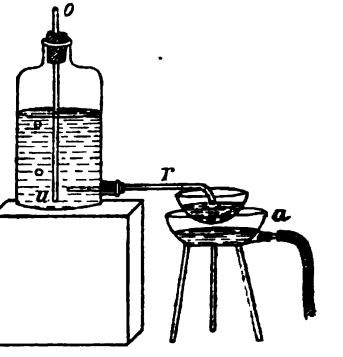


Fig. 17.

Um die MARIOTTE'sche Flasche unten leicht verschliefsen zu können, ist das Ausflufsrohr (s. die Nebenfigur 16 *A*) an seinem hinteren Ende zugeschmolzen u. hat eine vor der Lampe eingeblasene seitliche Öffnung, welche man durch Herausziehen der Röhre in den Kork *s* hineinziehen kann. Diese *Verschlufsvorrichtung* ist einer allgemeinen Anwendung fähig. (ChZ. **13**. 727—28.) ARENDT.

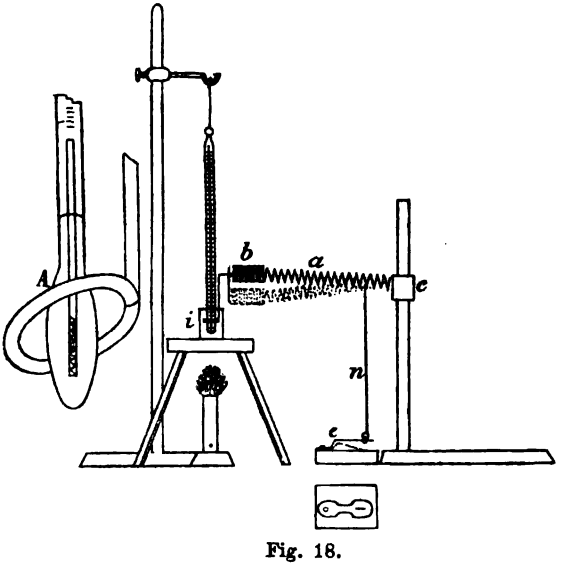


Fig. 18.

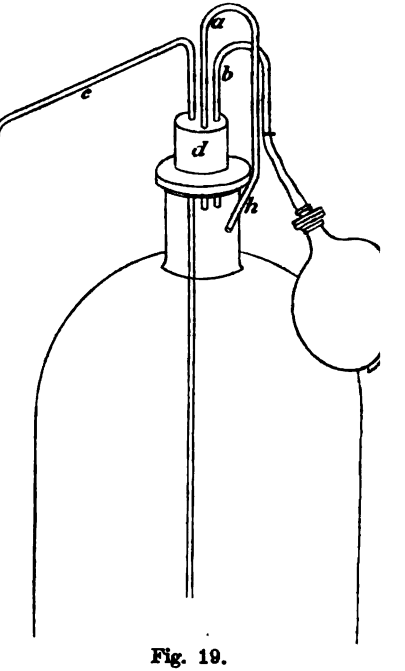


Fig. 19.

Edward C. Holton, *Ein Rührer zum Gebrauch bei Schmelzpunktsbestimmungen.* Der Rührer ist von Glas u. hat die Form *A* (Fig. 18); mit seinem umgebogenen Ende

ist er in den Kork *b* gesteckt, um welchen das Ende der Drahtspirale *a* festgewunden ist. Ein zweiter Kork *c* hält die Spirale und ist über die Stange eines Stativs geschoben. Die Spirale ist etwa 20 cm lang und aus so dickem Draht gewunden, daſs sie steif genug ist, um sich selbst und den Rührer horizontal zu halten, aber doch durch einen leisen Druck in Schwingungen gesetzt werden kann. Etwa 5 cm von ihrem festen Ende ist die Spirale durch einen Draht *n* mit einer Druckfeder *e* verbunden, welche auf einem Klotz befestigt ist. Drückt man mit dem Zeigefinger auf *e*, so wird die Spirale herabgezogen, kehrt aber nach Aufhören des Druckes sofort in ihre Lage zurück. Dadurch wird die Spirale auf und ab bewegt, und zwar ist ihr Hub viermal so groſs, als der der Feder *e*. Der Apparat wird so zusammengestellt, daſs bei Ruhelage der Spirale der Rührer die Oberfläche der Fl. in *i* gerade berührt. Durch Bewegung der Feder *e* wird die Fl. fortwährend gemengt, u. die Temperatur derselben immer gleichmäſsig erhalten, so daſs der Beobachter seine Aufmerksamkeit ausschlieſslich auf das Thermometer und die schmelzende Substanz lenken kann. (AmCh. **11**. 216—18.) ARENDT.

L. M. Dennis, *Eine einfache Säurepumpe.* Auf die Säureflasche wird ein dreifach durchbohrter Kautschukstöpsel *d* (Fig. 19) gesetzt, durch welchen drei Glasröhren *a*, *b*, *c* gehen; *a* und *b* endigen dicht unter dem Stöpsel, und *c* reicht bis auf den Boden; *b* ist mit einem Kautschukgebläse verbunden und *a* so gebogen, daſs man, wenn man das Gebläse in der rechten Hand hält, das Ende *h* mit dem Daumen verschlieſsen kann. Setzt man währenddessen das Gebläse in Thätigkeit, so beginnt der Säureausfluſs aus *c* und wird sofort unterbrochen, sobald man den Daumen von *h* entfernt. Da die linke Hand frei ist, kann man damit das zu füllende Gefäſs unter *c* halten. (AmCh. **11**. 218.) ARENDT.

Jos. Preuſser, *Ersatz für das Chlorcalciumrohr bei Elementaranalysen.* Diese Abänderung des bekannten Trockenrohres von SIGISMUND SCHMITZ (ZA. **23**. 515) mit glasiger Phosphorsäure und Schwefelsäure wird vom Vf. folgendermaſsen beschrieben. Der erste Schenkel des Absorptionsrohres hat die Form einer gewöhnlichen Waschflasche (Fig. 20). Er ist bauchig geblasen und enthält in dem inneren Raum die Schwefelsäure. In diesen Raum ist eine nach unten sich verjüngende Röhre eingeschmolzen, welche bis dicht zum Boden führt. Durch diese treten die bei der Verbrennung gebildeten Gase in die Schwefelsäure ein, durchlaufen sie und erreichen den äuſseren Raum durch eine am oberen Teile, dicht an der Anschmelzstelle befindliche kleine Öffnung *a*. Von hier gelangen sie durch die Verbindungsröhre zum zweiten Schenkel, welcher die glasige Phosphorsäure enthält. Durch diese Anordnung wird — weil die feuchten Verbrennungsgase zuerst die H_2SO_4 passieren — eine doppelt so groſse Anzahl Analysen ohne Erneuerung der Phosphorsäure ermöglicht, als es seither mit dem SCHMITZ'schen Rohr der Fall war. Wird bei längerem Gebrauche die Schwefelsäure zu verdünnt, und ist infolge dessen eine Erneuerung notwendig, so saugt man vermittels einer zur Kapillare ausgezogenen Kugelröhre, welche man in

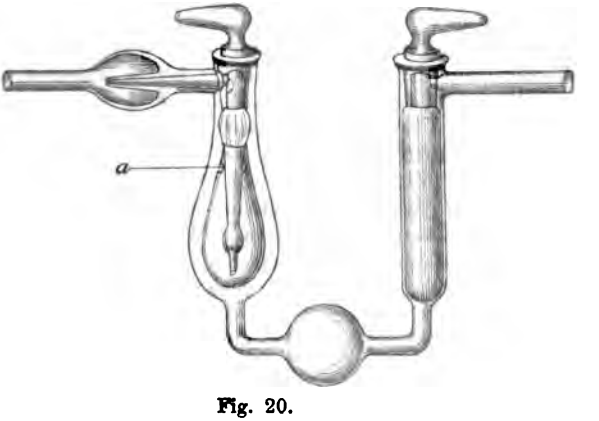


Fig. 20.

die innere eingeschmolzene Röhre einsenkt, die Schwefelsäure heraus und beschickt aufs neue. — Der so abgeänderte Absorptionsapparat ist in der Glasbläserei von C. GERHARDT in Bonn angefertigt worden und auch von derselben zu beziehen. (ZA. **28**. 322—23.) ARENDT.

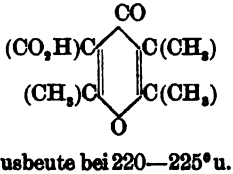
Organische Chemie.

G. Ciamician und **C. Zatti**, *Über den Eulyt.* Die Vff. haben durch Einw. von HNO_3 auf *Citraconsäure* nicht, wie BAUP (A. **81**. 96) und BASSETT (JCh. [2] **10**. 98), *Eulyt* und *Dyslyt*, sondern nur ersteren Körper erhalten können, obgleich sie genau den Angaben jener Autoren folgten. Die Citraconsäure wurde in Portionen von je 10 g in k. oder w. HNO_3 vom D. 1,45 gel., sodann bis zum Beginn der Rk. erwärmt und die bei dieser resultierende Lsg. anfangs nach der Angabe von BAUP und BASSETT in W. gegossen, bei späteren Verss. aber direkt einige Zeit stehen gelassen, wobei ein fester Körper sich ausschied. Die Mutterlauge liefs auf Zusatz von W. ein weiteres Prod. (siehe unten) ausfallen. Das erstere Prod. schm. nach dem Waschen mit k. W. bei 185°, jedoch sank sein F. beim Umkrystallisieren aus A. bis auf 102—102,5°. Wird dasselbe jedoch in Essigäther gel. und die Lsg. mit PAe. gefällt, so resultiert eine saure Verb. vom F. 201—202,5°, welche nichts anderes als *Mesaconsäure*, $C_5H_6O_4$, ist. Als hingegen das direkt auskrystallisierte Prod. und das aus der Mutterlauge durch W. abgeschiedene mit k. Sodalsg. behandelt wurde, hinterblieb der *Eulyt*, $C_5H_8N_4O_7$, welcher aus Benzollsg. durch PAe. in farblosen Nadeln, vom F. 101—102,5°, gefällt wurde. Diese Formel wurde durch die Analyse und die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode von RAOULT in Eisessiglsg. bestätigt. Die Verb. ist l. in W. und PAe., ll. in A., Bzl. und Essigäther, unl. in k. Alkalien und Säuren. Heifse konz. H_2SO_4 greift ihn nicht an, während ihn h. KOH mit gelber Farbe l. Reduktionsversuche führten seither zu keinem guten Resultate, indem nur NH_3 und braune, harzige Substanzen gewonnen wurden.

Aus der sauren Mutterlauge vom Eulyt wurde durch W. ein Öl gefällt, welches allmählich erstarrt und durch Behandlung mit A., Na_2CO_3-Lsg., Bzl. und PAe. neue Mengen Eulyt liefert. Das Filtrat von jenem Öle enthält viel Mesaconsäure.

Maleïnsäure unterliegt mit HNO_3 keiner ähnlichen Umwandlung wie ihr höheres Homologe, die Citraconsäure. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 487—490. [7/4.*]; Gz. **19**. 263—67. 20/5. Padua. CIAMICIAN's Labor.) BORNTRÄGER.

G. Magnanini, *Einwirkung des Ammoniaks auf die Dehydrodiacetyllävulinsäure.* Vf. nennt die früher (**88**. 888) von ihm durch Erhitzen von *Lävulinsäure* mit Acetanhydrid auf 220—225° erhaltene einbasische Säure $C_9H_{10}O_4$, deren Zus. einer Diacetyllävulinsäure weniger 1 Mol. W. entspricht, vorläufig *Dehydrodiacetyllävulinsäure*. Damals wurde die Vermutung ausgesprochen, dafs diese Säure die Konst. habe:



wonach sie ein Pyronderivat wäre.

Vf. hat weitere Unterss. über diese Säure angestellt. Bei ihrer Darst. wird fast die gesamte Lävulinsäure verharzt, so dafs die Ausbeute eine sehr geringe ist. Die Säure bildet sich erst bei einer Temperatur, die nahe an 200° ist, und zwar ist die Ausbeute bei 220—225° u. bei mindestens 10stündigem Erhitzen am besten. Oberhalb 230° wird die Säure wieder zerstört. Behufs der Isolierung der Säure wurde aus dem Reaktionsprod. im Vakuum die Essigsäure und das Acetanhydrid abdestilliert, der Rückstand mit Sodalsg. völlig ausgekocht. Die braunrote Lsg. wurde wiederholt mit Ä. ausgezogen, die äth. Auszüge verdunstet und das dabei sich ergebende, angenehm riechende Öl im Vakuum destilliert (K. 73—85° unter 9—10 mm Druck). Die

Ausbeute an diesem Öle beträgt etwa 1—2% von der angewandten Lävulinsäure. Dies Öl ist noch zu untersuchen.

Die obige, mit Ä. ausgezogene, alk. wss. Lsg. wird mit H_2SO_4 stark angesäuert, sodann oft mit Ä. geschüttelt, die äth. Lsg. verdunstet, die resultierenden Krystallkrusten mit wenig Ä. gewaschen und wiederholt aus sd. W. umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt im Maximum 4% von der Lävulinsäure. Die so gewonnene Dehydrodiacetyllävulinsäure lieferte durch freiwilliges Verdunstenlassen ihrer äth. Lsgg., Krystalle, welche nach G. B. Negri monoklin sind. a : b : c war = 1,58976 : 1 : 0,87707, β = 69° 41′ 13″. Es wurden die Formen (001), (100), (010), (110), ($\bar{2}01$), ($\bar{1}11$), (hko) und (hol), sowie die Kombinationen (001) (100) (110) ($\bar{2}01$), (001) (100) (110) ($\bar{2}01$) ($\bar{1}11$) und (001) (100) (110) ($\bar{2}01$) ($\bar{1}11$) (010) beobachtet. Die Spaltbarkeit ist nach (001) vollkommen, die Ebene der optischen Axen normal zu (010).

Durch 6 stündiges Erhitzen der Säure (1 g) mit NH_3 (12—13 g vom D. 0,905) auf 100° und Stehenlassen in der Kälte ergaben sich lange Nadeln, welche nach dem Verdünnen der Fl. durch W. mit Ä. aufgenommen und wiederholt aus W. umkrystallisiert wurden. Der auch in k. W. zl. Körper hat auf Grund der Analyse und der Bestimmung des Mol.-Gewichtes nach Raoult's Methode in Eisessiglsg. die Formel $C_9H_{11}NO$, obgleich die für den N gefundenen Werte zu hoch waren. Die Einw. des NH_3 auf obige Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}O_4 + NH_3 = C_9H_{11}NO + H_2O + CO_2.$$

Das Prod. der Rk. scheint kein Pyridinderivat zu sein, da es bei der Dest. mit Zinkstaub ein Öl liefert, welches nicht die Eigenschaften der Pyridinbasen, sondern diejenigen der Pyrrolbasen besitzt. Der Geruch des Öles erinnert an die letzteren, und zwar speziell an C-Acetylpyrrol. Der Dampf färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan intensiv rot. Durch 6—7 stündiges Erhitzen der Verb. (0,95 g) mit salzsaurem Hydroxylamin (0,95 g), wasserfreier Soda (1,9 g) und A. (19 ccm von 94%) in geschlossenem Rohre und Verjagen des A. im Vakuum ergab sich kein *Oxim*, sondern das Na-Salz einer *Säure*, welche letztere aus ihren konz. alkoh. Lsgg. durch Ä. gefällt wird, Lackmuspapier rötet und sich bei etwa 162° zers. (RAL. [4.] **5**. 552—59. [7/4.*]; Gz. **19**. 275—84. 20/5. Padua. Ciamician's Lab.) Bornträger.

Bigot, *Über Epichlorhydrin*. Vf. berichtigt die Angabe einiger K. von Reboul. Das Epichlorhydrin sd. bei 116° statt bei 119°, wie früher angegeben. Das Epibromhydrin sd. bei 134,6°, statt bei 138,14°. Das Amylglycid bei 181°, statt bei 188°. Letzteres verbindet sich bei Ggw. einer Spur Schwefelsäure auf dem Wasserbade in einigen Stunden mit W., während man mit reinem W. auf 200° erhitzen muſs. Bei der Behandlung von Epichlorhydrin mit Natrium erhielt Vf. mehrere Körper, die wahrscheinlich identisch waren mit den von Przybytek und Hanriot erhaltenen. Ferner zeigt Vf. kurz an, daſs er auch Hexylendioxyde erhalten habe. (BPar. [5.] **1**. 690. 5/6. [10/5.*].) Sachsse.

Grimaux, *Polymerisation des Epichlorhydrins*. Vf. erinnert im Anschlusse an die vorstehende Mitteilung daran, daſs er durch Einw. von Na-Amalgam auf Epichlorhydrin bei 133° eine Fl. erhalten habe, die sich unter heftigem Sieden in klebrige Prodd. verwandelte. (BPar. [5.] **1**. 691. 5/6. [10/5.*].) Sachsse.

C. A. Crampton, *Spezifisches Gewicht einiger Fette und Öle*. Die Bestimmungen wurden meist bei Temperaturen von 35° und 190—200° vorgenommen, und zwar die ersteren zum Teil mittels des Senkkörpers einer Westphal'schen Wage, wobei aber die Wägungen auf einer Analysenwage erfolgten, die letzteren und die derjenigen Fette, die bei 35° nicht flüssig wurden, dergestalt, daſs ein Wägefläschchen bei der für die Verss. gewählten Temperatur im Ölbade mit dem Fett gefüllt, dann abkühlen gelassen und gewogen wurde. Versuche, in denen die beiden Methoden verglichen wurden, ergaben im Durchschnitt Übereinstimmung noch in der vierten

Dezimale, im Maximum Differenzen von zwölf Einheiten der vierten Dezimale. Die absolute Ausdehnung in Glas Δ wurde aus der beobachteten Ausdehnung in Glas δ mittels der Formel $\Delta = \delta + \varkappa$ berechnet, wo $\varkappa$ die kubische Ausdehnung des Glases = 0,00025 bedeutet. Für die Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten δ wurde die Formel benutzt $\frac{D_0' - D_0}{(t' - t)D_0}$, worin D und D' die D. bei den Temperaturen t und t' bedeuten. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Art des Fettes	t	D_4^t	t'	$D_4^{t'}$	mittlerer Ausdehnungskoefficient
Schweinefett, Leber . . .	40°	0,897 69	190°	0,809 40	0,000 7649
„ Eingeweide . .	40°	0,897 25	190°	0,807 80	0,000 7761
„ Haut	40°	0,899 06	190°	0,809 77	0,000 7729
Rindsfett von den Hoden .	50°	0,891 13	190°	0,807 54	0,000 7773
Oleostearin, käuflich . . .	50°	0,887 30	200°	0,799 77	0,000 7681
Baumwollsamenstearin . .	40°	0,904 03	190°	0,811 54	0,000 7976
Baumwollsamenöl, roh I . .	23°	0,915 95	190°	0,815 83	0,000 7724
„ roh II. .	23°	0,917 91	190°	0,820 38	0,000 7491
„ Sommeröl	23°	0,916 36	190°	0,814 86	0,000 7838
„ Winteröl .	23°	0,916 25	190°	0,814 24	0,000 7883
„ gereinigt .	23°	0,917 14	190°	0,813 90	0,000 7973
Olivenöl I	23°	0,911 26	190°	0,808 85	0,000 7953
„ II	23°	0,910 81	190°	0,810 03	0,000 7829

(AmCh. 11. 232—36. Lab. d. Abteil. f. Landwirtschaft. Ver. St.) BODLÄNDER.

M. Hanriot und **L. Bouveault**, *Über einige Verbindungen, welche durch Polymerisation des Äthylcyanids erhalten werden.* Läfst man auf Äthylcyanid in äther. Lsg. Natrium einwirken, so entwickelt sich Wasserstoff und Äthan, und es bildet sich ein weifser, pulverförmiger Körper, welcher indessen wegen seiner leichten Veränderlichkeit an der Luft nicht näher untersucht werden konnte. Vff. liefsen daher Jodalkyle auf ihn einwirken, um das Na zu ersetzen. Das entstehende Prod. sd. bei hoher Temperatur, ist schwer zu reinigen und zersetzt sich leicht. Um es zu reinigen, behandelten Vf. dasselbe mit HCl, wobei eine vollständige Spaltung in Salmiak und ein leichtes Öl eintritt. Läfst man *Jodmethyl* auf die erwähnte Na-Verb. einwirken, so erhält man eine campherartig riechende Fl., welche bei 175° sd., und deren Formel $C_7H_{11}NO$ ist. D^0. 0,9451, die DD. ergiebt als Molekulargröfse 121 (ber. 125). Bei Einwirkung von *Jodäthyl* erhält man eine bei 195° sd. Fl., D^0. 0,9428, mit der Formel $C_8H_{13}NO$. Behandelt man das Na-Derivat direkt zunächst mit W. und dann mit HCl, so mufs das niedere Homologe der erwähnten Verbb. entstehen. Auf diese Weise hat E. v. MEYER bereits eine Verb. $C_6H_5—CO—CH<^{CN}_{CH_3}$ erhalten, welche nach ihm bei 185—191° sd. Vff. haben ebenfalls eine gröfsere Menge dieser Verb. dargestellt und haben den K. zu 193,5° bestimmt.

Was die Konstitution dieser Substanzen anlangt, so können die durch Einw. der Jodalkyle auf die Na-Verb. erhaltenen Prodd. keinen Sauerstoff enthalten. Die Einw. der HCl mufs also in einer Fixierung der Elemente des W. und Herausnahme von NH_3 bestehen:

$$C_6H_3(CH_3)NNH + HCl + H_2O = H_4NCl + C_6H_3(CH_3)NO.$$

Das hier angenommene Prod. $C_7H_{12}N_2$ konnten Vff. bei einem Versuche isolieren. Es sd. bei 262° und bildet nach einiger Zeit Krystalle, welche bei 43° schm.

Man sieht aus der Formel $C_6H_9N_2.CH_3$, dafs diese Verb. von einer Na-Verb., $C_6H_9N_2Na$, abstammen mufs, welche aus zwei Molekülen Äthylcyanid und 1 At. Na

entstanden ist. Um den Mechanismus dieser Polymerisation näher zu bestimmen, haben die Vff. konz. HCl bei 140—150° einwirken lassen.

Einwirkung auf $C_7H_{11}NO$. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich ein starker Überdruck von CO_2, ein Absatz von H_4NCl und ein bei 113—114° sd. Öl, welches *Äthylisopropylcarbonyl*, $C_2H_5—CO—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, war. Die Rk., durch welche dieses Keton entsteht, ist folgende:

$$C_6H_9(CH_3)NO + HCl + 2H_2O = H_4NCl + CO_2 + C_5H_9(CH_3)O.$$

Einwirkung auf $C_8H_{13}NO$. Man erhält hierbei ein neues Keton, welches bei 134—135° siedet und die Formel $C_7H_{14}O$ hat. Seine Konstitution ist augenscheinlich $C_2H_5—CO—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$. Vff. nennen es *Äthyl-α-butylcarbonyl*.

Aus diesen Zers. schließen Vff., daß die beschriebenen Verbb. als *Nitrilketone* aufzufassen sind, und zwar, da die Ketonsäure in CO_2 und ein Keton gespalten wird, als Nitril-α-ketone. Für $C_7H_{11}NO$ hat man daher die Formel I und für $C_8H_{13}NO$ die Formel II:

$$C_2H_5—CO—C\begin{matrix}CN\\—CH_3\\CH_2\end{matrix} \qquad C_2H_5—CO—C\begin{matrix}CN\\—CH_3\\C_2H_5\end{matrix} \qquad C_2H_5—C(NH)—C\begin{matrix}CN\\—CH_3\\CH_2\end{matrix},$$

während sich für $C_7H_{12}N_2$ die Formel III ergiebt.

Die Verb. C_6H_9NO oder cyaniertes α-Diäthylcarbonyl, $C_2H_5—CO—CH<\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}$, unterscheidet sich von den höheren Homologen dadurch, daß sie 1 Atom H zwischen dem Carbonyl und der CN-Gruppe enthält. Dieses Atom ist in jenen substituiert. Die Verb. ist das Nitril einer mit der Acetylessigsäure homologen Säure, und Vff. haben daher untersucht, ob sie nicht, wie dieser Äther, die Eigenschaft besitzt, sich mit Aminen zu verbinden. In der That entstehen Verbb. mit Anilin, α-Naphtylamin und Phenylhydrazin unter Elimination von W. (Cr. **108**. 1171—74. [3/6.*].) Sachsse.

G. Magnanini und **A. Angeli**, *Über die Konstitution des Lepidens.* (RAL. [4.] 5. 1. Sem. 560—66. [7/4.*]; Gz. **19**. 267—74. 20/5. — C. **89**. I. 583.) Borntr.

G. Magnanini, *Über das Verhalten des Pyrrols und seiner Derivate gegenüber den Raoult'schen Gesetze.* Mittl. II. (Gz. **19**. 251—60. — C. **89**. I. 669.) Borntr.

G. Magnanini, *Bestimmung des Molekulargewichtes der Pyrokolle nach Raoult's Methode.* Vf. hat die Molekulargewichte einiger *Pyrokolle (Iminanhydride der Pyrrol- und Indolcarbonsäuren)* nach Raoult's Methode bestimmt, um zu sehen, ob diesen Verbb. die verdoppelten Formeln zukommen, welche ihnen beigelegt worden sind, weil für das gewöhnliche Pyrokoll die verdoppelte Formel durch die Bestimmung der DD. erwiesen ist. Es mußte zum L. jener Verbb. geschmolzenes Naphtalin angewendet werden, welches 0,5—2% derselben l.

Zunächst bestimmte Vf. das molekulare Erniedrigungsvermögen des Thymols in Naphtalinlagg. von verschiedener Konzentration und fand dabei, daß jener Wert mit wachsender Konzentration abnimmt. Die Resultate waren die folgenden:

Konzentration	Erniedrigungs-koeffizient	Molekular-erniedrigung
0,472%	0,550	82,5
0,593 „	0,539	80,8
0,599 „	0,550	82,5
0,699 „	0,572	85,8
1,678 „	0,482	72,3
5,664 „	0,446	66,9
7,976 „	0,433	64,9.

Für das gewöhnliche *Pyrokoll* ergaben sich:

Konzentration	Koeffizient	Molekulargew.
0,422 „	0,450	182
0,890 „	0,449	182
1,232 „	0,422	194.

Dies führt zur Formel $C_{10}H_8N_2O_2$.

Für das *Tetramethylpyrokoll* (**88**. 1532), welches der Vf. durch Destillation des Iminanhydrids der $\alpha\beta$-Dimethylpyrroldicarbonsäure erhalten und früher als ein Dimethylpyrokoll, C_7H_7NO, bezeichnet hatte, indem er aber bemerkte, dafs ihm wahrscheinlich die verdoppelte Formel zukomme, ergab sich:

Konzentration	Koeffizient	Molekulargew.
0,502 „	0,338	242
1,175 „	0,272	301.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ ist = 242.

Diacetylpyrokoll (von ANDERLINI aus *$\alpha\alpha'$-Acetylcarbopyrrolsäure* dargestellt, aber noch nicht beschrieben) lieferte:

Konzentration	Koeffizient	Molekulargew.
0,380 „	0,315	260
1,128 „	0,257	319.

Aus der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht 254.

Das *Iminanhydrid* der *α-Indolcarbonsäure* aus α-Indolcarbonsäure durch Einw. von Acetanhydrid erhalten, ergab:

Konzentration	Koeffizient	Molekulargew.
0,232 „	0,344	238
0,291 „	0,343	239.

Die Formel C_9H_5NO ergiebt das Molekulargewicht 286.

Die vorstehend angeführten Molekulargewichte waren mit der Konstante von RAOULT aus den Beobachtungen berechnet worden. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 547—51. [7/4.*]; Gz. **19**. 285—90. 8/6. Padua. CIAMICIAN's Lab.) BORNTRÄGER.

Horace T. Brown und **G. Harris Morris**, *Bestimmung des Molekulargewichtes der Kohlehydrate.* Für *Galaktose*, $C_6H_{12}O_6$, und für *Inulin*, $2(C_{36}H_{62}O_{31})$, ergeben sich nach RAOULT's Methode folgende Werte:

	Galaktose		Inulin	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
A	0,106	0,1073	0,0096	0,0087
M	180,0	177,0	1980,0	2176,0

KILIANI hat dem Inulin die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ gegeben, die Resultate der Vff. sprechen indessen für Verdoppelung derselben. Inulin und Amylodextrin sind nicht allein in ihren Eigenschaften, sondern auch in ihrer Zus. analog. Ersteres ist $(C_{12}H_{22}O_{11})_3(C_{12}H_{20}O_{10})_4 = 1980$, während letzteres $C_{12}H_{22}O_{11}(C_{12}H_{20}O_{10})_8 = 2286$ ist. Das *Maltodextrin* ist $C_{12}H_{22}O_{11}(C_{12}H_{20}O_{10})_2$. Es wurde berechnet und gefunden:

	Berechnet	Gefunden
A	0,0191	0,0197
M	990,0	965,0

Stärke läfst sich nach RAOULT's Methode schwierig behandeln, eine Anzahl von ziemlich übereinstimmenden Zahlen deutete auf ein Molekulargewicht von 20 000 bis

10000. Um zu sehen, ob die Schwierigkeit hier in dem Molekulargewichte oder darin lag, dafs RAOULT's Methode auf kolloidale Substanzen nicht anwendbar ist, wurde eine Arabinsäure mit $[\alpha]_D = +61{,}16$ untersucht, welche A = 0,0265, M = 717,0 ergab, woraus es wahrscheinlich wird, dafs der geringe, durch lösliche Stärke ausgeübte Einfluſs von ihrem hohen Molekulargewichte abhängt. Um hierüber Aufschluſs zu erhalten, wurde nach derselben Methode das Molekulargewicht des durch Diastase nicht veränderlichen Dextrins bestimmt, von welchem Vff. annehmen, dafs sein Molekül $^1/_5$ von dem der Stärke ist. Es wurde M = 6221,0 gefunden, während sich für $20(C_{12}H_{20}O_{10})$ 6480,0 berechnen. Demnach würde das Molekül der löslichen Stärke 32400 sein. Verss. über das Molekulargewicht anderer Dextrine ergaben keine entscheidenden Resultate, doch sind Vff. zu der Annahme geneigt, dafs die Dextrine metamere und nicht polymere Verbb. sind. Sie geben daher ihre frühere Hypothese von der Hydrolyse der Stärke auf und nehmen an, dafs das Stärkemolekül aus vier komplexen Amylingruppen besteht, welche sich um eine fünfte ähnliche Gruppe herumlagern, welche einen molekularen Kern bildet. Tritt Hydrolyse ein, so werden die vier Gruppen in Maltodextrin und schliefslich in Maltose umgewandelt, während die fünfte, den Kern des ursprünglichen Moleküls bildende Gruppe der Einw. der hydrolysierenden Agenzien widersteht und das beständige Dextrin bildet. Jede Amylingruppe von den fünf hat die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$. (ChN. **59**. 296. 21/6.) SACHSSE.

Léon Periér, *Löslichkeit des Rohrzuckers in destilliertem Wasser*. Infolge der Weinlese von 1888 entschlossen sich manche Besitzer, wie Vf. zur Einleitung mitteilt, aus den Trestern nach Zuckerzusatz und Gärung ein Getränk zu bereiten, welches den Wein der Presse (vins de presse) und den Tresterwein (piquette) ersetzen sollte. Verschiedene Zuckerproben, welche Vf. hierbei zu untersuchen hatte, wurden die Veranlassung zur Beobachtung der mitgeteilten Thatsachen. Alle diese Zucker lösten sich in destilliertem W. für eine gegebene Temperatur u. ein gegebenes Volum vollständig gleich. Jedes Gramm zwischen 1—45% vermehrt den Wert des D. der Lsg. um eine konstante Gröfse, weniger regelmäfsig scheint der Gang zwischen 45 und 90%, und bei den übersättigten Lsgg. zwischen 90 und 100°. Von 1—45 g Zucker auf 100 ccm Lsg. vermehrt sich der Wert von D. für jedes Gramm um 0,00388, von 45—50 g um 0,00372, und von 55—100 g um 0,00364. Man kann diese Zahlen anwenden, um aus einem gegebenen D. den Gehalt der Lsg. an Zucker zu berechnen, z. B. D. 1,1746, nach Abzug der Einheit 0,1746, diese Zahl geteilt durch 0,00388, giebt 45% etc. (Cr. **108**. 1202—4. [11/6.*].) SACHSSE.

P. Biginelli, *Einwirkung des Acetessigäthers auf Glykose in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak*. Vf. hat 1 Mol. *Dextrose* (10 g) mit 2 Mol. *Acetessigäther* (15 g) und 1 Mol. alkoh. Ammoniak (1 g NH_3 und 35 g A.) in Rk. gebracht. Bei Anwendung einer Lsg. von NH_3 in Methylalkohol in der Kälte, in der Siedehitze oder bei 110—112, 120—125 u. 150° resultierte kein bemerkenswertes Prod., ebensowenig bei Anwendung einer Lsg. von NH_3 in 75%igen A. bei Temperaturen über 110°. Dagegen wurde in äthylalkoh. Lsg. in der Kälte oder beim Kochen unter Rückfluſs ein körniger, etwas süfsschmeckender Nd. erhalten, welcher Dextrose neben einer Verb. von Dextrose mit NH_3 enthält und FEHLING'sche Lsg. reduziert. Später setzt sich ein anderer Körper ab, welcher in k. W. und in A. wl., in Ä. und Chlf. kl. ist und aus sd. W. in schönen, weifsen, schwach reduzierenden Nadeln vom F. 189—190° kryst. Die Lsgg. des Körpers reagieren neutral und werden mit Fe_2Cl_6 rot. Auch Säuren und Alkalien nehmen denselben auf. Salpetrige Säure bleibt in alkoh. Fl. wirkungslos. Diese *Verbindung* zeigt die Zus. $C_{16}H_{20}O_8N$. Ein bei 130 bis 131° schm. *Produkt* resultierte bei Ausführung der Rk. bei 100—110°. Es bildet warzenförmig gruppierte Nadeln von der Zus. $C_{10}H_{16}NO_5$ (vgl. RAYMAN **89**. I. 373). (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 531—534 [7/4.*]; Gz. **19**. 215—17. 12/5.) BORNTRÄGER.

Horace T. Brown und **G. Harris Morris**, *Über das Amylodextrin von N Nägeli und seine Beziehung zu löslicher Stärke.* Das von NÄGELI 1874 beschriebe Amylodextrin wird bekanntlich durch längere Einw. verd. Säure auf Stärke darg stellt. Es bildet Sphärokrystalle, die denen des Inulins ähnlich sind, und wird v Jod rötlichbraun gefärbt. Die bei der Analyse der reinen Substanz erhaltenen Wer waren:

$[\alpha]_J$ . . .	3,86	206,25°	K 3,86	9,07°,

was mit einer prozentischen Zus. von:

Maltose	14,87	entsprechend	$[\alpha]_J$ . . .	3,86	205,4°
Dextrin	85,13		K . . .	3,86	9,07°

übereinstimmt. Vff. halten das Amylodextrin ähnlich zusammengesetzt wie d Maltodextrin und geben ihm die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}(C_{12}H_{20}O_{10})_6$, wonach es zusamme gesetzt erscheint aus einer Amylon- oder Maltosegruppe mit sechs Amylin- od Dextringruppen. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT's Methode erga folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
A	0,0096	0,0086
M	1962,0	2220,0 .

Die berechneten Zahlen gelten für die oben angegebene Formel. Amylodextri wird wie Maltodextrin leicht und schnell durch Diastase in Maltose verwandelt. Vf führen noch an, daſs Amylodextrin von früheren Beobachtern einerseits mit lösliche Stärke, andererseits mit sogen. Stärkecellulose verwechselt worden sei. Von dies Substanzen unterscheidet es sich indessen durch die Löslichkeit, die Jodfärbung un durch sein Verhalten zu Diastase und Säuren. Durch Diastase giebt lösliche Stärk ein Gemisch von Maltose und Dextrin in gewissen, von den Vff. früher festgestellte Verhältnissen, während Amylodextrin vollständig in Maltose verwandelt wird. Vf zeigen ferner, daſs lösliche Stärke das erste Prod. der Einw. kalter verd. Säure au Stärke ist, und daſs diese langsam zu Amylodextrin hydrolysiert wird, wobei gleich zeitig ein Teil der Stärke als Dextrose in Lsg. geht. (ChN. **59**. 295—96. 21/6.) SACHSSE.

Ch. Er. Guignet, *Kolloidale Cellulose, lösliche und unlösliche Cellulose, Konstitution des Pergamentpapieres.* Mit Schwefelsäure von 50°B. imprägniert, verwandelt sich die vorher getrocknete Cellulose in eine durchscheinende gelatinöse Masse, welche nach dem Auswaschen mit W. und mit A. sich zu einer etwas milchigen Fl. l., die sich leicht filtrieren läſst und selbst nach mehreren Tagen nichts absetzt. Im durchfallenden Lichte erscheint die Lsg. orangegelb, sie zeigt eine schwache Rechtsdrehung. Wie gewöhnlich bei kolloidalen Substanzen wird diese Lsg. der Cellulose durch Zusatz von Spuren fremder Stoffe (Säuren, Salze) gefällt. Die kolloidale Cellulose reduziert Kupferoxyd nicht und wird durch Jod nicht gefärbt. Giebt man die Lsg. derselben auf eine Platte, so trocknet sie zu einer glänzenden Haut ein, welche sich in k. W. zu derselben etwas milchigen Fl. wieder l. Taucht man die kolloidale Cellulose einige Augenblicke in Schwefelsäure von 60° oder selbst 55°, so wird sie in W. unl., und es bildet sich daneben etwas Dextrin. Die kolloidale Cellulose verwandelt sich unter denselben Bedingungen wie die gewöhnliche Cellulose in Nitrocellulose.

Das Pergamentpapier ist eine gewöhnliche Cellulose, deren Poren durch kolloidale Cellulose verstopft sind. Es läſst sich das leicht zeigen, wenn man zwischen zwei Lagen kolloidale Cellulose eine Lage gewöhnliches Filtrierpapier bringt und das Ganze durch ein Walzwerk hindurchgehen läſst. Das erhaltene Prod. gleicht dem Pergamentpapiere. (Cr. **108**. 1258—59. [17/6.*].) SACHSSE.

J. V. Esop, *Gewinnung des Sulfo- und Ferrocyans aus gebrauchten Gasreinigungsmassen.* Beide Cyanverbb. sollen gleichzeitig durch Erwärmen der gepulverten

Gasreinigungsmasse mit einem Gemenge von Natriumsulfat und Ätzkalk in einem drehenden schmiedeeisernen Kessel mit Rührwerk zers., das entweichende NH_3 durch Absaugen, das in Lsg. gegangene Sulfocyan und Ferrocyan nach dem Abfiltrieren des Rückstandes durch fraktionierte Fällung auf Berlinerblau und Rhodansalz verarbeitet werden. (ZAng. 1889. 305—7. 1/6.) FRIEDHEIM.

K. H. M. van der Zande, *Beitrag zur Kenntnis der unsymmetrischen Dialkylharnstoffe.* Die Unters. wurde in der Absicht unternommen, zu entscheiden, ob die unsymmetrischen Dialkylharnstoffe aufzufassen wären als Dialkylamide der Amidoameisensäure oder als Amide der Dialkylamidoameisensäure. Für die erste Auffassung spricht das von FRANCHIMONT beobachtete Verhalten der Nitrate gegen Salpetersäure, wobei sich die Harnstoffe wie Dialkylamide verhalten, indem die Gruppe $N(C_nH_{2n+1})_2$ sich mit NO_2 zu einem Dialkylnitramin vereinigt. Vf. prüft das Verhalten der Salpetersäure gegen Dialkyl-, -methyl-, -propyl- u. -isopropylharnstoff, sowie auch das dieser Harnstoffe gegen Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd, Chloral und Önanthol.

Die Harnstoffe wurden nach der WÖHLER'schen Methode dargestellt, und zwar mit theoretischem Ausbeuten, mit Ausnahme des Diisopropylharnstoffes, von welchem nur 15% der von der Theorie geforderten Ausbeute erhalten wurden. Der Dimethylharnstoff gab mit Oxalsäure eine Verb. der Formel $C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4.H_2O$; mehr oder minder grofse Tafeln, die bei 105° C. und an der Luft trübe werden. Da sowohl der gewöhnliche als auch die anderen Dialkylharnstoffe Oxalate geben, in denen auf 2 Mol. Harnstoffe 1 Mol. Oxalsäure kommt, und da auch F. des Dimethylharnstoffs (180°; F. des Harnstoffs ist 132°, des Diäthylharnsteffes 74°) ein abnorm hoher ist, glaubte Vf., dafs vielleicht Polymerisation stattfindet, fand aber bei einer Gefrierpunktsbestimmung in Essigsäurelsg. das einfache Molekulargewicht. Mit Pikrinsäure bildet der Dimethylharnstoff eine in kleinen Nadeln krystallisierende bei 130° unter Zers. schm. Verb. $C_3H_8N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Der Diäthylharnstoff bildet biegsame Nadeln, schm. bei 74°, ist sll. in W. A., Bzl. PAe., wl. in Ä.; das Oxalat enthält 2 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Säure, das Pikrat 1 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Säure. Der Dipropylharnstoff bildet feine Nadeln, schm. bei 76°, giebt ein bei 103° schm. Oxalat und ein bei 135° schm. Pikrat von analoger Zus. wie die obigen; das Nitrat schm. bei sehr niedriger Temperatur und hat die Formel $C_7H_{16}N_2O.2HNO_3$, ein neutrales Nitrat wurde nicht erhalten. Das Diisopropylamin krystallisiert aus Ä. in wahrscheinlich triklinen Krystallen vom F. 103°; das Oxalat bildet feine Nadeln, die sich bei 111° zers. Das Pikrat schm. bei 134°, das Nitrat hat die Zus. $C_7H_{16}N_2O.HNO_3$ und schm. bei 79°.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, giebt der Dimethylharnstoff Rhodanwasserstoff u. Dimethylacetamid, K. 165—167°. Die analoge Umsetzung fand auch bei den anderen Dialkylharnstoffen statt, während reiner Harnstoff mit Essigsäureanhydrid nur Acetylharnstoff giebt. Mit Acetaldehyd giebt Dimethylharnstoff das Kondensationsprodukt $CH_3CH[NHCON(CH_3)_2]_2$; F. 160°, sll. in W., A. u. Essigäther, wl. in Bzl. unl. in Ä. Die Einw. des Aldehydes auf Dimethylharnstoff erfolgt nicht in wss. oder alkoh. Lsg., sondern nur, wenn man den fein gepulverten Harnstoff mit Aldehyd übergiefst. Auf gleiche Weise behandelt, giebt Diäthylharnstoff ein bei 144° schm., Dipropylharnstoff, ein bei 113° schm. und Diisopropylharnstoff ein bei 147° schm. Kondensationsprod. Mit Chloral bilden die vier Harnstoffe *Additionsprodukte*, die bezw. bei 74°, 142°, 128° und 121° schm. Mit Önanthol auf dieselbe Weise behandelt wie mit Aldehyd, gab der Dimethylharnstoff keine Verb. von konstanter Zus., der Diäthylharnstoff bildete das bei 95° schm. Kondensationsprod. $C_7H_{14}[NHCON(C_2H_5)_2]_2$; das analoge Kondensationsprod. mit Dipropylharnstoff schm. bei 113°. Mit Benzaldehyd konnte Vf. keine Kondensationsprodd. enthalten.

Die Umsetzung mit Salpetersäure findet beim Dipropyl- und Diisopropylharnstoff in analoger Weise statt wie beim Methyl- und Äthylderivat; man mufs deshalb die Dialkylharnstoffe als substituierte Amide der Amidoameisensäure auffassen. Die Einw.

des Essigsäureanhydrids auf die Dialkylharnstoffe ist eine andere wie auf Acetamid und unterstützt den aus der Einw. der Salpetersäure gezogenen Schluſs. Die Einw. des Acetaldehyds, des Chlores und des Önanthols auf die Dialkylharnstoffe ist zwar analog der auf das Acetamid, Diurethan und den einfachen Harnstoff, aber diese Rk. ist kein Beweis gegen die vom Vf. angenommene Konstitution, wenigstens nicht, solange nicht bewiesen ist, daſs die amidierten Säuren mit Aldehyd nicht reagieren. Die unsymmetrischen Dialkylharnstoffe sind endlich auch darin den Amidosäuren analog, daſs sie mit Säuren leicht Verbb. geben. Solange man keine Thatsachen gefunden hat, welche die Auffassung der unsymmetrischen Dialkylharnstoffe als substituierte Amide der Amidoameisensäure unmöglich machen, wird man sie als solche betrachten müssen. Es haben sich übrigens bei des Vf.'s Verss. keine Thatsachen gefunden, welche etwa zu der Annahme führen könnten, daſs den Dialkylharnstoffen die Formel $C\begin{cases}N(C_nH_{2n+1})_2\\OH\\NH\end{cases}$ zukäme. (RP. **8**. 222—47; Leiden.)

BODLÄNDER.

Edgar F. Smith u. **Harry F. Keller**, *Über die Verbindung $C_{21}Cl_{26}$*. Der eine der Vff. (SMITH) hatte 1876 (Dissertation, Göttingen) durch *Chlorierung von Toluol* im Sonnenlicht die Verb. $C_{21}Cl_{26}$ dargestellt, deren F. konstant 152—153° war, und in der durch naszierenden Wasserstoff nur 1% Chlor durch H ersetzt wurde. Die ursprüngliche Verb. wurde jetzt, nachdem sie 12 Jahre aufbewahrt worden war, wieder untersucht, und es zeigte sich, daſs sie bei 101° schmolz, welcher F. auch nach Umkrystallisation aus reinem Chlf. konstant blieb. Bei der Elementaranalyse ergab sich statt ursprünglich 21,4% C und 78,6% Cl 22,8% C und 2,2% H. Eine Bestimmung der DD. führte zu keinen sicheren Ergebnissen, da Zers. eintrat. Die ursprüngliche Verb. soll nochmals genau untersucht werden, u. Vff. behalten sich das Arbeitsgebiet für einige Zeit vor. (ChN. **59**. 262. 31/5.)

BODLÄNDER.

S. Carrara, *Über die Sulfoderivate des p-Propyl-m-chlortoluols*. (AVen. [8.] **7**. 427—34. 24/2.*; C. **89**. II. 35.)

A. BORNTRÄGER.

V. Wender, *Über das ε-Dinitrophenol*. Vf. hat das *ε-Dinitrophenol*, welches BANTLIN (**79**. 102) aus m-Mononitrophenol erhalten hatte, näher untersucht. HENRIQUES (A. **215**. 335) hatte gezeigt, daſs dem ε-Dinitrophenol die Formel

zukomme. Diese Formel, welche die wahrscheinlichere ist, würde als bewiesen anzusehen sein, wenn das symmetrische Dinitrophenol dargestellt und von dem ε-Dinitrophenol als verschieden erkannt werden würde. Diesen Zweck hat nun der Vf. vergeblich zu erreichen gesucht.

Das *Acetylderivat* des *p-Phenacetids* wurde in 5 Tln. Eisessig gel., die auf 5° abgekühlte Lsg. mit 1 Vol. HNO_3 vom D. 1,54 versetzt und das entstandene *Dinitro-p-phenacetid*, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)NHC_2H_3O$, durch W. gefällt. Letzteres ergiebt sich indessen in besserer Ausbeute, wenn man zuerst durch L. des p-Phenacetids in 4 Tln. Eisessig und Zusatz unterhalb 20° von 1 Vol. HNO_3 vom D. 1,27 das *Mononitro-p-phenacetid* vom F. 104° darstellt, dies nach dem Umkryst. aus A. in 6 Tln. Eisessig l., bei nicht über 10° mit HNO_3 vom D. 1,54 behandelt und nach 1 Stunde mit W. fällt. Das aus sd. A. umkryst. Dinitroderivat bildet seideglänzende, gelbliche Nadeln vom F. 206°. Es ist wl. in sd. A., swl. in k. A., viel ll. in h. Essigsäure und Ä. Sd. HCl verseift es nicht, dagegen k. KOH teilweise. Beim Kochen mit KOH wird NH_3 abgespalten. Durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (8 Tln.) auf 100° während 10 Minuten, Fällen von W. und Krystallisieren aus A. resultiert daraus das *Dinitrophenetidin*, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)NH_2$, welches dünne, braunrote, violettlich reflektierende Prismen vom F. 145° vorstellt. Dieser Körper ist eine sehr schwache Base. Das aus äther. oder essigs. Lsg. gefällte *Chlorhydrat* und *Sulfat* sind fast farblos und werden von k. W. fast sofort zers.

Dinitroacetanisid, $C_6H_3(NO_2)_2(OCH_3)NHC_2H_2O$, welches (analog dem Dinitro-p-phenacetid) aus Mononitroacetanisid vom F. 116° gewonnen wurde, gleicht in allen Eigenschaften dem Dinitro-p-phenacetid. Es kryst. aus A. in langen, feinen, kaum gelblichen Nadeln vom F. 220°, ist zl. wl. in sd. A., wl. in k. A., ll. in h. Essigsäure, kl. in sd. W. Durch 15 Minuten dauerndes Erhitzen dieser Verb. mit konz. H_2SO_4 auf 110°, Fällen mit W. und Krystallisieren aus sd. A. ergiebt sich *Dinitroanisidin*, $C_6H_3(NO_2)_2(OCH_3)NH_2$, in karmoisinroten, bläulich reflektierenden Nadeln vom F. 182°, ll. in A., Essigsäure und Ä., wl. in sd. W. Aus der essigs. Lsg. fällt konz. H_2SO_4 ein Salz in langen, weifsen Nadeln, welches von k. W. total zers. wird. Beim Kochen mit wss. KOH wird NH_3 entwickelt. *Dinitromethylhydrochinon*, $C_7H_6N_2O_6$, entsteht als Nebenprod. bei der Einw. von Nitrosoäther auf das Dinitroanisidin. Man l. dies letztere (30 g) in absol. A. (600 ccm), der mit salpetriger Säure gesättigt ist, kocht einen Tag lang unter Rückfluſs, destilliert den A. ab, kocht den Rückstand mit K_2CO_3-Lsg., wobei Dinitroanisol hinterbleibt, welches nach dem Erkalten abfiltriert wird, schüttelt das Filtrat mit Ä. aus, um gel. gebliebenes Dinitroanisol zu entfernen, macht es sodann sauer und zieht neuerdings mit Ä. aus. Letzterer Ätherauszug liefert das *Dinitromethylhydrochinon*, welches aus sd. A. in hellgelben Tafeln vom F. 110° erscheint, zl. l. in h. A., schwerer in k. A., ferner auch in Essigsäure und Ä. l. ist. Das Bariumsalz bildet citronengelbe, in sd. W. zll., in k. W. wl. Nadeln. Dasselbe Prod. entsteht durch Diazotieren von Dinitroanisidin und Zers. des Diazoderivates mit sd. verd. H_2SO_4 in relativ geringer Menge neben Dinitroanisol. Es wurden 11 g *Dinitroanisidin* in einer Mischung aus 150 g Eisessig und 50 g A. gel., 15 ccm H_2SO_4 hinzugefügt, durch Abkühlen mit Eis das Sulfat ausgefällt, nunmehr 7 g KNO_2 gel. in 40 ccm W. hinzugesetzt, worauf bald das Diazosalz auskryst., alsdann mit W. verdünnt, in sd. verd. H_2SO_4 gegossen, $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt und erkalten lassen, worauf jenes Hydrochinon neben Dinitroanisol sich ausschied. Das Dinitroanisol, welches bei diesen Rkk. auftritt, ist das *ε-Dinitroanisol*, $C_7H_6N_2O_5$ (vgl. BANTLIN). Es kryst. aus A. in gelblichen, in sd. A. ll., in k. A. wl. Täfelchen vom F. 119°, die unzers. destillieren, aber bei raschem Erhitzen explodieren. Es ist wl. in sd. Lg., wl. in sd. W. und dest. nicht mit Wasserdampf. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 180° liefert es das Nitroanisidin (F. 76°) von BANTLIN, welches beim Erhitzen mit Äthylnitrit m-Nitroanisol giebt.

ε-Dinitrophenol wurde durch eintägiges Erhitzen des Dinitroanisols mit konz. HCl auf 150°, Verdampfen zur Trockne, l. in h. K_2CO_3-Lsg., Behandeln dieser Lsg. mit Ä., Ansäuern der bleibenden wss. Lsg., Ausziehen derselben mit Ä. und Verdunsten der äther. Lsg. erhalten. Die Verb. kryst. aus A. in hellgelben Tafeln vom F. 144 bis 145°, ll. in Ä. und h. A., wl. in sd. W. Sie liefert ein in h. W. zll. Ba-Salz, $(C_6H_2(NO_2)_2O)_2Ba$, welches in dünnen, goldgelben Nadeln bis braungelben Warzen kryst. (vgl. BANTLIN). Das K-Salz erscheint aus W. in feinen Nadeln oder dünnen Blättchen von Orangefarbe. Das trockene Salz ist dunkel scharlachrot. Es ist sll. in h. W., viel weniger in k. W., zeigt kryst. die Zus. $C_6H_2(NO_2)_2OK.2H_2O$ (vgl. BANTLIN) und giebt bei der Behandlung mit HNO_3 Styphninsäure vom F. 175°, wie auch BANTLIN gefunden hatte. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 534—39 [7/4.*]; Gz. **19**. 218—24. 12/5.)

A. BORNTRÄGER.

J. H. Kastle, *Über p-Nitro-o-benzoësäure*. Das Studium der Säure wurde hauptsächlich wegen des Vergleichs mit der Phtalsäure vorgenommen. Für das Phtalylchlorid hatte GERICHTEN die Annahme vertreten, daſs seine beiden Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden seien. Bei Einw. von PCl_5 auf p-Nitrosulfobenzoësäure wurde dagegen ein Chlorid erhalten, aus dem durch Einw. verschiedener A. Ä. dargestellt wurden, die mit den aus Phtalylchlorid erhaltenen nicht analog waren. Zur Darst. der p-Nitrosulfobenzoësäure wurde das Kaliumsalz der p-Nitrotoluolsulfosäure in alk. Lsg. mit Permanganat oxydiert; die Ausbeuten waren fast die der

Theorie entsprechenden. Die Säure ist ll. in h. W. und scheidet sich aus der Lsg. beim Erkalten in schönen weißen Nadeln aus, die bei 110° zu schm. beginnen, aber erst bei höherer Temperatur ganz flüssig werden. Das durch Anwendung von PCl_5 dargestellte Chlorid bildet eine gelbe wachsähnliche Masse, die in PAe. wl., in Chlf. und wasserfreiem Ä. sll. ist. Aus letzterem scheidet sich die Verb. in gelben Nadeln oder Tafeln aus, die beim Erwärmen weich werden und bei 60° zu einer klaren Fl. schm. Durch Einw. von wss. oder trockenem NH_3 entsteht neben Chlorammonium das Ammonsalz des Nitrobenzoësulfinids (I). Wird das Chlorid in A. gel., so findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt, und es scheiden sich beim Abkühlen weiße nadelförmige Krystalle der Zus. (II) aus.

I $C_6H_3(CO)(SO_2)(NO_2)>NH.NH_2$ II $C_6H_3(COOC_2H_5\ (1))(SO_2Cl\ (2))(NO_2\ (4))$ III $C_6H_3(CO_2C_2H_5)(SO_2OH)(NO_2)$

Absoluter A., mit dem Chlorid gekocht, bildet die Verb. III. Bei analoger Behandlung des Chlorids mit Methylalkohol entsteht eine weiße krystallinische Verb. der Formel IV, die in k. W. unl., in h. W. unter Zers. l. ist; wl. in k. A., zl. in Ä., ll. in h. A.; wird die letztere Lsg. längere Zeit gekocht, so entsteht der saure Methyläther der Paranitrosulfobenzoësäure. Auf demselben Wege entsteht auch das Chlorid des sauren Propyläthers. Wird das Chlorid des sauren Äthyläthers längere Zeit mit W. gekocht, so findet Abspaltung des Chlors statt, u. es entsteht der saure Äthyläther, dessen Bariumsalz die Zus. $(C_6H_3.CO_2C_2H_5.SO_2.NO_2)_2Ba + 4H_2O$ hat. Bei Einw. von alkohol. Ammoniak entsteht Nitrobenzoësulfinid, wssr. NH_3 bildet das Ammoniumsalz des Nitrobenzoësulfinids (V). Durch Einw. von trockenem Ammon entsteht die bei 141° schm. Verb. VI.

IV $C_6H_3(CO_2CH_3)(SO_2Cl)(NO_2)$ V $C_6H_3(CO)(SO)(NO_2)>NNH_4$ VI $C_6H_3(CO_2C_2H_5)(SO_2NH_2)(NO_2)$.

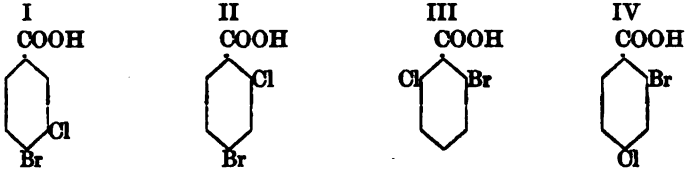
Der saure Methyläther, $C_6H_3.CO_2CH_3.SO_3H.NO_2$, ist wl. in Methylalkohol, all. in W. und scheidet sich aus diesem in weißen Nadeln aus, die bei 212—215° sich schwärzen und bei 270° unter Zers. schm. Das Barium- und das Calciumsalz dieser Säure haben 3 Tle. W., das Kaliumsalz ist wasserfrei und krystallisiert triklin (ă : $\bar{b}$: c′ 1 = 0,6314 : 1 : 0,7104; 0P : ∞P ŏ 58° 0′ 40″, 0P : ∞P ŏ 93° 27′ 30″, ∞P ō : ∞P ŏ 79° 20′). Das Natriumsalz hat ein W., das Kupfersalz hat 8 W., das Silbersalz ist wasserfrei. Von dem sauren Äthyläther hat das Bariumsalz 4 W. u. das Kaliumsalz ein W.

Das Diäthylparanitrosulfobenzoat, $C_6H_3.CO_2C_2H_5.SO_3C_2H_5.NO_2$, wurde durch Erhitzen des trockenen Silbersalzes des sauren Äthyläthers mit Jodäthyl dargestellt; F. 65—66°, unl. in W., ll. in Ä. und h. A., wl. in k. A. NH_3 verseift den Ä., W. scheidet daraus den sauren Äthyläther ab, dieselbe Wirkung hat Erhitzung mit A. Der Äthylmethyläther, $C_6H_3.CO_2C_2H_5.SO_3CH_3.NO_2$, wurde durch Erhitzen des Silbersalzes des sauren Äthyläthers mit Jodmethyl dargestellt; kurze, dicke, weiße, bei 80° schm. Krystalle, ll. in Ä. und A., unl. in W. Durch Einw. von Kali, W. oder A. wird die Methylgruppe abgespalten, und es entsteht der saure Äthyläther. Der Methyläthyläther wird durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des sauren Methyläthers dargestellt. Er scheidet sich aus der Lsg. in h. A., in welchem er ll. ist, in weißen Nadeln aus, F. 68°, wl. in k. A., ll. in Ä. Durch W. oder A. wird aus dieser Verb. die Äthylgruppe abgespalten, u. es entsteht der saure Methyläther.

Namentlich aus den letzteren Verss. geht hervor, daß in dem Chorid der Sulfobenzoësäure die beiden Chloratome mit verschiedener Festigkeit gebunden sind. Direkt

wird nur das eine, erst später das zweite durch Alkyle substituiert; die zuletzt eingetretene Alkylgruppe wird auch am leichtesten abgespalten, und dafs sie an die Sulfogruppe gebunden ist, geht schon aus der Analogie mit den Ä. der Sulfosäuren hervor. (AmCh. **11**. 177—99; Baltimore, Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

C. Willgerodt und **H. Salzmann**, *Zur Kenntnis halogensubstituierter Toluole und Benzoësäuren.* Bei der Chlorierung von o- u. p-Bromtoluol, sowie bei der Bromierung von o- u. p-Chlortoluol in Ggw. von metallischem Eisen entstehen Gemische von Monobrommonochlortoluolen. Diese wurden durch Oxydation mit 20%iger Salpetersäure (D. 1,2) bei 150—200° in die entsprechenden Dihalogenbenzoësäuren übergeführt, deren Gemische durch die Bariumsalze getrennt wurden. Aus chloriertem p-Bromtoluol entsteht hierbei vorwiegend *m-Chlor-p-brombenzoësäure* (I). (F. 170°, Bariumsalz krystallisiert in ll. Warzen). Daneben entsteht in geringerer Menge auch *o-Chlor-p-brombenzoësäure* (II) (F. 156°, Bariumsalz krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser in schwieriger l. Warzen). Die Konstitution dieser Säure, u. damit auch die der I. Säure, ist dadurch nachgewiesen, dafs sie auch aus bromiertem o-Chlortoluol



entsteht. Aus diesem letzteren Gemisch wurde eine dritte Säure, die *o-Chlor-o-Brombenzoësäure* (III) erhalten (F. 132°, Bariumsalz krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in sll. Nadeln), welche sich auch unter den Oxydationsprodd. des chlorierten o-Bromtoluols vorfindet. Eine vierte Säure entsteht sowohl neben Säure III aus dem chlorierten o-Bromtoluol als auch aus bromiertem p-Chlortoluol, sie ist daher *p-Chlor-o-brombenzoësäure* (IV) (F. 217°, Bariumsalz krystallisiert in charakteristischen kleinen Nadeln mit 4 Mol. W., welche schwerer l. sind als die Salze der übrigen Säuren. Drei von diesen Säuren sind schon von CLAUS u. PFEIFER (B. **5**. 656) auf anderem Wege erhalten worden. Die Nitrierung der Dihalogentoluolgemische lieferte den Vffn. mehrere ihrer Konstitution nach nicht bekannte Nitroverbb., die Sulfonierung ebenso einige Sulfosäuren. — p-Bromtoluol geht leicht in ein Dichlor-p-bromtoluol (F. 87°, K. 240—250°) über, welches oxydiert eine *Dichlorbrombenzoësäure* (wahrscheinlich $C_6H_2.COOH^2.Cl^3.Br^4.Cl^5$, F. 168°) giebt. o-Chlortoluol kann durch Brom in ein *Dibrom-o-chlortoluol* (F. 100°, K. 275—280°), und dieses in *Dibrom-o-chlorbenzoësäure*, $C_6H_2.COOH^1.Cl^2.Br^3Br^6$, F. 182°, verwandelt werden. Das *Trichlor-p-bromtoluol* (F. 55—60°) läfst sich nur schwer zu der entsprechenden *Trichlor-p-brombenzoësäure* (F. 152°) oxydieren. Noch schwieriger ist dies bei dem *Tetrachlor-p-bromtoluol* (F. 213°), welches nur sehr wenig *Tetrachlor-p-brombenzoësäure* (F. 198°) liefert. (Jpr. **39**. 465 bis 484. 21/6. [März.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

Ad. Claus u. **H. Kunath**, *Zur Kenntnis der Bromtoluylsäuren.* Von den zehn möglichen *Monobrommethylbenzoësäuren* sind mit Sicherheit nur vier bekannt: *(3)Brom-(4)methylbenzoësäure; (6)Brom-(2)methylbenzoësäure; (2)Brom-(3)methylbenzoësäure* und *(4)Brom-(3)methylbenzoësäure.* Die Vff. haben drei weitere Säuren dieser Reihe ihrer Konstitution nach festgestellt. Aus dem (2)Brom-(4)methylanilin läfst sich durch die SANDMEYER'sche Rk. leicht das Nitril $C_6H_2.CN^1.Br^2.CH_3^4$ (F. 47°) und daraus die *(2)Brom-(4)methylbenzoësäure* oder *o-Brom-p-Toluylsäure* (F. 140°) darstellen. Die Salze derselben mit Alkalien und Erden sind ll., das Chlorid schm. bei 120°, das Amid bei 137°. — In gleicher Weise wurde (3)Brom-(4)methylanilin in das entsprechende Nitril (Nadeln, F. 44°) und die schon bekannte *m-Brom-p-methyl-*

benzoësäure, $C_6H_3.COOH^1Br^3CH^4$ (F. 204°), übergeführt. Aus (3)Brom-(6)methylanilin wird ein Nitril vom F. 42° und die *(3)Brom-(6)methylbenzoësäure* (F. 118°) erhalten, welche identisch mit einer von CLAUS und PIESZCECK (**87**. 184) dargestellten Bromtoluylsäure ist. Die Alkalisalze sind nicht sehr leicht l. Die von NOURISSON (**87**. 655) schon dargestellte *p-Brom-o-methylbenzoësäure* (F. 187°) ist identisch mit einer von JACOBSON (B. **17**. 2375) beschriebenen Säure. (Jpr. **39**. 485—90. 21/6. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchung über Siliciumverbindungen*. Vf. hat schon früher gezeigt, daſs Siliciumtetrabromid sich mit Amidoverbb. vereinigt, von welchen Vf. die folgenden beschreibt: *Silicotetraphenylamid*, $Si(NHC_6H_5)_4$, ein prachtvoll krystallisierender Körper, der aus seinen Schwefelkohlenstofflösungen in schönen monoklinen Formen erhalten wird. *Silico-p-tolylamid*, $Si(pNHC_7H_7)_4$, wird aus Benzollsg. ebenfalls krystallisiert erhalten und ist in Lgr. wl. *Silico-o-tolylamid*, $Si(oNHC_7H_7)_4$, unterscheidet sich von der p-Verb. durch seine Löslichkeit in Lgr. (ChN. **59**. 296. 21/6.) SACHSSE.

Samuel Rideal, *Über organische Borverbindungen*. Frühere Versuche über die Einw. von Borhalogenverbb. auf NH_3, welche u. a. die Existenz eines festen Körpers BF_3NH_3 und zweier flüssigen $BF_3.2NH_3$ oder $BF_3.3NH_3$ wahrscheinlich machten, führten den Vf. zur Unters. der Rk. dieser Verbb. (nach GATTERMANN [**89**. I. 274] dargestellt) mit Aminen:

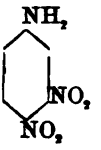
BCl_3 wirkt heftig auf Anilin und giebt unter HCl-Entw. einen weiſsen Körper vom F. 175°, dessen Zus. (26,3 % Cl) zu dem Schlusse berechtigt, daſs er aus gleichen Moll. beider Componenten entsteht. — BBr_3 wirkt ähnlich auf Anilin, und giebt mit Chinolin unter heftiger Rk. und HBr-Entw. eine rötlich-weiſse, an der Luft rot werdende M. Es reagiert ferner mit Pyridin, Äthyl-, Dimethyl- und Trimethylamin, nicht aber mit Harnstoff, Oxamid und Thiocarbamid. — BF_3 giebt mit Anilin eine weiſse, feste Verb., welche mit W. unter Zers. desselben Glas ätzt und sich in Holzgeist, nicht aber in Ä., PÄ., Chlf. und Bzl. l. (B. **22**. 992—93. 13/5. [3/4.] London, GEORGE's Hospital.) ARENDT.

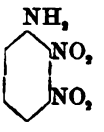
V. Wender, *Über einige Trisubstitutionsderivate des Benzols*. Vf. hat neue *Trisubstitutionsderivate des Benzols* dargestellt, indem er von m-Diderivaten ausging. In dieser Abhandlung wird über die Nitrierung des *m-Mononitroanilins* berichtet. *m-Mononitroacetanilid* (F. 143°) l. sich unverändert in rauch. HNO_3 und in einem Gemische von HNO_3 vom D. 1,40 mit konz. H_2SO_4, wie schon MEYER und STÜBER (A. **165**. 182) angegeben hatten. Dagegen wirkt ein Gemisch gleicher Teile von rauch. HNO_3 und konz. H_2SO_4 leicht nitrierend ein. Man trägt das Nitroacetanilid in die auf 0° abgekühlte Säuremischung ein, läſst sodann ca. 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gieſst auf Eis und kryst. den Nd. aus sd. A. um. Das dabei resultierende *Dinitroacetanilid* bildet fast farblose Nadeln vom F. 186°. Die letzten Mutterlaugen enthielten Dinitroanilin und mehrere *Dinitroacetanilide*. Man dampfte dieselben stark ein, verdünnte mit W. und kochte das ausfallende, rasch erstarrende Öl eine Stunde lang mit Acetylchlorid. Durch Umkrystallisieren aus A. ergaben sich aus dem Prod. neben jenem Dinitroacetanilid vom F. 186° noch zwei Isomere vom F. 121 und 144°. Es resultierten aus 100 g Nitranilin etwa 50 g Prod. vom F. 186°, 30 g vom F. 144° und nur 6 g vom F. 121°.

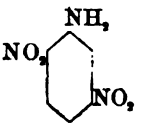
Diese Dinitroacetanilide lassen sich leicht durch ganz kurzes Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 110° verseifen. W. fällt alsdann die entsprchenden *Dinitroaniline* aus. Beim Erhitzen mit KOH resultieren hingegen die korrespondierenden Dinitrophenole.

Das Dinitroacetanilid vom F. 186° liefert beim Verseifen ein *Dinitroanilin* vom F. 127°, welches durch Kochen mit durch salpetrige Säure gesättigtem A. unter einem Überdrucke von 250 mm Hg, Verjagen des A., Destillieren mit Wasserdampf und

Kryst. aus A. o-Dinitrobenzol (F. 117°) liefert. Letzteres liefert durch Reduktion mit Sn und HCl o-Phenylendiamin. Hieraus folgt, daſs das Dinitroanilin vom F. 127° eine der Formeln I oder II haben muſs:

I 

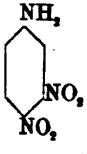
II 

III 

Hätte es die erstere, so müſste beim Ersatze der NH_2-Gruppe durch Br das Dinitrobrombenzol vom F. 59,4° entstehen. Da statt dessen ein neues *Dinitrobrombenzol* vom F. 100,5° auftritt, so muſs die Formel II die richtige sein.

Das Dinitroacetanilid vom F. 121° ergiebt ein in A. zll., bei 137° schm. *Dinitroanilin*, welches beim Kochen mit A. und N_2O_3 in obiger Weise p-Dinitrobenzol (F. 171°) giebt. Das Dinitroanilin vom F. 137° hat also die Formel III.

Aus dem Dinitroacetanilid vom F. 144° resultiert ein *Dinitroanilin* vom F. 154°, welches ebenfalls in o-Dinitrobenzol (F. 117°) übergeht. Dem Dinitroanilin vom F. 154° gehört also die Formel zu:



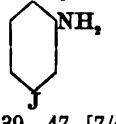
Das erstere und das letztere dieser Dinitroaniline hat Vf. in die entsprechenden Dinitrohalogenbenzole verwandelt. Beim zweiten Dinitranilin konnte dies seither nicht ausgeführt werden, weil zu wenig Substanz vorlag.

Das *Dinitroanilin* ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:3$), kryst. aus W. und A. in orangegelben Nadeln vom F. 127°, zll. in A., Essigs., schwerer in Ä., swl. in k. W., etwas l. in sd. W. Es wird durch Kochen mit Acetylchlorid leicht in das obige Dinitroacetanilid vom F. 186° übergeführt, welches aus A. in farblosen, in k. A. wl., in sd. A. zll., in Ä., Chlf. und Bzl. wl. Nadeln kryst. Dasselbe, ebenso wie das Dinitroanilin, entwickelt beim Kochen mit KOH-Lsg. NH_3, wobei das Dinitrophenol entsteht, und auch Verharzung eintritt. Konz. H_2SO_4 nimmt das Dinitranilin schon in der Kälte leicht auf, ebenso die mit 1 Vol. W. verd. h. Säure. Aus der Lsg. der Base in Essigsäure fällt überschüssige H_2SO_4 das *Sulfat* in farblosen Nadeln und Prismen, die von k. W. sofort zers. werden. Aus äther. Lsg. der Base fällt HCl-Gas das *Chlorhydrat* als weiſses Pulver, welches W. ebenfalls sofort zers. Zur Überführung dieses Dinitranilins (F. 127°) in das *Dinitrobrombenzol* ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:3$) vom F. 100,5° wird ersteres (5 g) in sd. H_2SO_4 gel. u. diese Lsg. einer sehr sauren sd. Lsg. von Cu_2Br_2 hinzugefügt, sodann allmählich eine sehr konz. wss. Lsg. von Natriumnitrit (2,5 g) hinzugefügt, einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und mit W. gefällt. Das rasch erstarrende Öl wird mit Wasserdampf dest. und aus A. kryst., wodurch das Dinitrobrombenzol in gelblichen Blättchen vom F. 101,5° und ungefährem K. 320° (unzers.) resultiert. Es ist zl. in sd. A., viel schwerer in k. A., kl. in sd. W., zll. in Ä. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 160° ergab sich daraus ein noch Br-haltiges Prod., welches aus A. in gelben Nadeln vom F. 65—75° kryst. und beim Kochen mit KOH-Lsg. NH_3 entwickelt. Vielleicht ist dies Prod. ein Gemisch von Bromnitranilin mit Dinitranilin. Das *Dinitrojodbenzol* ($J : NO_2 : NO_2 = 1:2:3$) wurde durch L. von 5 g Dinitranilin (F. 127°) in 70 ccm h. Eisessig, Zusatz von 6 ccm konz. H_2SO_4, Abkühlen auf 0°, Abscheiden des Sulfates durch Umrühren, allmählichen Zusatz einer k., sehr konz. wss. Lsg. von 2,5 g Kaliumnitrit, Zusatz von wenig W. von 0°, Eingieſsen in eine Lsg. von KJ, welche mit HJ angesäuert war, mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen gewonnen. Das durch Natriumdisulfit entfärbte Prod., welches mit Wasserdampf nur schwer destilliert, ergab sich aus A. in platten, hellgelben Nadeln vom

F. 138°, die fast unzers. destillieren. Es ist zll. in A., zl. in Ä., unzers. l. in konz. H_2SO_4 und HNO_3. Durch sd. KOH-Lsg. wird es sehr langsam zers.

Das *Dinitroanilin* ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6$) vom F. 137°, kryst. aus sd. W. und A. in orangegelben Nadeln, zl. in k. A., ll. in sd. A., wl. in sd. W., swl. in k. W. Seine Eigenschaften ähneln sehr derjenigen des 1, 2, 3 Dinitranilins. Das entsprechende Dinitroacetanilid vom F. 121° (s. o.) kryst. aus A. in weifsen Nadeln, zl. in A., namentlich in der Hitze, wl. in sd. W.

Das *Dinitroanilin* ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$) vom F. 154° kryst. aus sd. W. und sd. A. in citronengelben Nadeln, nicht ll. in Ä., ll. in A. und Essigsäure. Aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt W. die Base wieder aus. Aus der essigsauren Lsg. der Base fällt konz. H_2SO_4 das *Sulfat* in farblosen Prismen, die von k. W. sofort zers. werden. Sd. Acetylchlorid führt die Base wieder in obiges *Dinitroacetanilid* vom F. 144° über, welches aus A. in Warzen oder rhombischen Krystallen von gelblicher Farbe erscheint, ll. in h. A., schwerer l. in A., wl. in sd. W. Das *Dinitrojodbenzol* ($J : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$) wurde analog seinem obigen Isomeren dargestellt. Es kryst. aus A. in dünnen, kanariengelben Tafeln vom F. 74,4°, zl. in k. A., ll. in h. A., Ä. und Chlf., kl. in sd. W. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 170° giebt es ein



Jodnitroanilin, $C_6H_3(NO_2)(J)NH_2$, welches lanzettförmige, braune, violettlich reflektierende, in A. zl. Nadeln vom F. 174° und sehr schwach basischen Charakter vorstellt. Beim Kochen mit Äthylnitrit und A. geht die Verb. in p-Jodnitrobenzol (F. 170—171°) über, wonach sie das Jodnitroanilin ist. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 539—47. [7/4.*]; Gz. **19**. 225—35. 20/5.) BORNTRÄGER.

H. Giraud, *Über die Reaktionen des Dimethylanilins bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Das Aluminiumchlorid verbindet sich mit Dimethylanilin unter starker Wärmeentwickelung, und das Prod. krystallisiert in langen Prismen, welche bei 88° schm. Indes ist die Verb. schwierig zu reinigen, da sie ebenso veränderlich an der feuchten Luft ist, wie das Aluminiumchlorid selbst. Beim Erhitzen auf 250° während 10 Stunden erleidet das Dimethylanilin durch Aluminiumchlorid keine Veränderung, sobald das Erhitzen im geschlossenen Rohre vorgenommen wird. An der Luft mit überschüssigem Aluminiumchlorid erhitzt, entsteht aus dem Dimethylanilin eine feste krystallinische Base, welche bei 195° schm. und sich durch Oxydationsmittel grün färbt. Die Base wird durch HCl bei 180° in Methylchlorid und in bei 118° schm. Benzidin gespalten, ihre Eigenschaften und ihre Zus. lassen sie als *Tetramethylbenzidin*, $(CH_3)_2NC_6H_4.C_6H_4N(CH_3)_2$, erscheinen, welches bereits von MICHLER und PATTINSON erhalten wurde. Die Base bildet sich durch Kondensation von zwei Mol. Dimethylanilin und Elimination eines Mol. Wasserstoffes, es ist also eine Oxydation, die nicht durch das in dem käuflichen Aluminiumchlorid enthaltene Eisenchlorid, sondern durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird. Letzteres wird allerdings beim Erhitzen mit Dimethylanilin reduziert, aber es entstehen nur rote unbestimmte Prod., aus denen man höchstens Spuren von Methylbenzidin ausziehen kann. Auch beim Erhitzen des Dimethylanilins mit Sauerstoff allein tritt zwar Oxydation, aber keine Bildung von Tetramethylbenzidin ein.

Bei einem Versuche wurde ein Dimethylanilin angewandt, welches Dimethyltoluidin enthielt. Hierbei entstand eine bei 90° schm. Base, welche mit Oxydationsmitteln eine blauviolette Färbung gab, und welche nach ihrer Zus. identisch mit *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* ist, eine Verb., die man bei vielen Rk. des Dimethylanilins findet. (BPar. [3]. 1. 691—93. 5/6.) SACHSSE.

P. van Romburgh, *Über den Ersatz der Alkylgruppen in den Dinitroalkylanilinen durch Wasserstoff vermittels des Chromsäureanhydrids.* Vf. hatte früher (**88**. 1206) gezeigt, dafs bei Einw. von Chromsäureanhydrid auf Nitroderivate sekun-

därer und tertiärer aromatischer Amine die Alkylgruppen oxydiert und durch Wasserstoff ersetzt werden. Vf. hat die Reaktion mit einigen Anilinderivaten der Formel $C_6H_3NO_2^4.NO_2^2NR_2^1$ weiter geprüft u. auch hierbei dieselbe Einw. von CrO_3 gefunden; er nimmt an, daſs erst ein Prod. $C_6H_3(NO_2)_2N<^{C_2H_5}_{CH.OH.CH_3}$ entsteht, welches dann in Aldehyd u. $CH_3(NO_2)_2N<^{C_2H_5}_{H}$ gespalten wird. Die CrO_3 oxydiert den Aldehyd gröſstenteils weiter zu Essigsäure, doch gelingt es, die Anwesenheit von Aldehyd in dem Reaktionsprod. nachzuweisen. Bei weiterer Einw. eines Überflusses von CrO_3 wird das gebildete Prod. weiter angegriffen unter Entstehung eines Dinitroanilins, welches dann noch stärker oxydiert wird. Bei Oxydation des Dinitrodimethylanilins $\alpha C_6H_3(NO_2)_2^{2\cdot4}N^1(CH_3)_2$ entsteht das Dinitromethylanilin α, F. 178°; beim Kochen desselben mit Kalilauge entsteht Monomethylamin. Das Dinitrodiäthylanilin α giebt ein Monomethylanilin, welches aus A. in Nadeln krystallisiert und bei 113° schm. Kalilauge entwickelt daraus Monomethylamin. Bei Behandlung des Dinitrodiäthylanilins mit einem Überschuſs von CrO_3 in essigsaurer Lsg. entsteht das bei 175° schm. Dinitroanilin α'. Das Dinitrodipropylanilin α wurde durch Einw. von Dipropylamin auf Dinitrobrombenzol α in Form groſser gelber, bei 40° schm. Krystalle erhalten. Das durch Oxydation mit CrO_3 erhaltene Monopropylderivat schm. bei 97°. Bei einem Überschuſs von CrO_3 entsteht das bei 175° schm. Dinitroanilin.

Die Einw. von Chromsäureanhydrid auf andere Derivate des Dimethyl- und Diäthylanilins gab keine scharfen Resultate, ein Beweis, daſs der Ort der Nitrogruppen einen beträchtlichen Einfluſs auf die Rk. ausübt. Nur ein Dinitrodimethylanilin (β), welches durch Einw. der berechneten Menge Salpetersäure auf eine Lsg. von Dimethylanilin in einem groſsen Überschuſs von H_2SO_4 entsteht, und welches rote, bei 112° schm. Nadeln bildet, giebt, mit CrO_3 in essigsaurer Lsg. behandelt, ein bei 161° schm. Prod. $C_6H_3NO_2^5NO_2^2N^1<^{CH_2}_{H}$. Die Rk. von CrO_3 mit einigen Trinitroderivaten des Dimethyl- und Diäthylanilins hat Vf. ebenfalls untersucht und wird die Ergebnisse später mitteilen. (RPB. 8. 248—53; Leiden.) BODLÄNDER.

Alphonse Combes, *Über die Einwirkung der Diamine auf Diketone.* In mehreren früheren Mitteilungen hat Vf. die Einw. fetter oder aromatischer Amine auf Diketone vom Typus des Acetylacetons besprochen. Es erschien von Interesse, die Einw. der Diamine auf dieselben Diketone zu untersuchen, und zwar wurde hierzu zunächst das *Äthylendiamin* angewandt. Die Einw. desselben auf Acetylaceton ist sehr lebhaft u. führt zur Bildung einer krystallinischen weiſsen M., welche bei 111° schm. und im Vakuum bei ungefähr 245° sd. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{20}N_2O_2$, wonach die Rk. zwischen 2 Mol. Acetylaceton und 1 Mol. Äthylendiamin unter Elimination von 2 Mol. W. erfolgt. Die Konstitution der Verb. läſst sich demnach ausdrücken durch $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)=N.CH_2—CH_2.N=C(CH_3).CH_2.CO.CH_3$.

Es ist nun leicht, zu zeigen, daſs diese Formel die richtige ist. In derselben finden sich zwei Gruppen $CO.CH_2.C=N$, und man weiſs, daſs ein solche Gruppe Säurecharakter hat und leicht ein H-Atom von CH_2 gegen ein Metallatom austauscht. Man erhält denn auch sofort einen prachtvoll violetten Nd., welcher in W. unl., ll. in A. und Chlf. ist, wenn man die wss. Lsg. des bei 111° schm. Körpers mit Kupferacetat fällt. Derselbe schm. bei 137° und hat die Zus. $C_{12}H_{18}N_2O_2Cu$.

Die Einw. von Mineralsäuren spaltet die Verb. $C_{12}H_{20}N_2O_2$ in Acetylaceton und in Äthylendiamin. Jedoch läſst sich durch Einw. von trockenem HCl auf die alkoh. Lsg. ein krystallisiertes Dichlorhydrat, $C_{12}H_{20}N_2O_2(HCl)_2$, erhalten, welches über 280° schmilzt.

Vf. hat ferner untersucht, wie sich dem Acetylaceton gegenüber ein aromatisches

Diamin verhalten wurde. Das Anilin giebt, wie derselbe früher gezeigt, ein Amidin und dann durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf dasselbe das $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin. Man konnte also mit einem aromatischen Diamin ein Phenanthrolin erwarten. Läßt man *m-Kresylendiamin* auf Acetylaceton einwirken, so scheidet sich W. aus, und es bildet sich eine sirupöse M., aus welcher man nach Behandlung mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Verdünnen mit W. und Sättigen mit NH_3 einem voluminösen, aus feinen Nadeln bestehenden Nd. erhält, welcher in W. unl. ist, bei 191° schm. und die Zus. $C_{12}H_{14}N_2$ besitzt. Die schwefelsaure Lsg. enthält übrigens freies Acetylaceton. Die Rkk. sind also die folgenden:

$$C_7H_{10}N_2 + 2C_5H_8O_2 = 2H_2O + C_{17}H_{18}N_2O_2,$$
$$C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O = C_{12}H_{14}N_2 + C_5H_8O_2 + H_2O.$$

Man erhält also kein Phenanthrolin. Die Base $C_{12}H_{14}N_2$ bildet ein gelbes, in W. wl. Chlorhydrat, $C_{12}H_{14}N_2.HCl$, u. ein Chlorplatinat, $(C_{12}H_{14}N_2)_2PtCl_6H_2$. Sie ist ein Amidotrimethylchinolin, welches aus der Einw. eines einzigen Mol. Acetylaceton auf eine der NH_2-Gruppen des Kresylendiamins entsteht. Behandelt man das Chlorhydrat mit Natriumnitrit, so bildet sich eine Diazoverb., welche mit einer alk. Lsg. von β-Naphtol einen rotorangenen Farbstoff giebt, der als Trimethylchinolylazonaphtol angesehen werden muß. (Cr. **108**. 1252—55. [17/6.*].) SACHSSE.

Albert Colson, *Farbstoffe aus dem Tetrabenzyläther des Benzidins.* Der vom Vf. erhaltene Dibenzyläther u. sein Nitroprod. (**89**. I. 578) sind schon von PELLIZZARI dargestellt worden. Trotz des Unterschiedes in der Darst., namentlich des Nitroprod., sind die Resultate übereinstimmend. Es ist bemerkenswert, daß die Farbstoffe aus dem Tetraazoderivat eine solche Affinität zur Baumwollenfaser haben, daß die wss. Lsgg. durch eingetauchte Baumwolle vollständig entfärbt werden. (BPar. [3.] 1. 699. 5/6.) SACHSSE.

W. A. Noyes und **W. B. Wiley**, *Über die Oxydation von Benzolderivaten durch Ferricyankalium. VI. Oxydation von p-Nitro-o-toluolsulfamid.* (Vgl. **86**. 123. **87**. 62 und 1025). Bei Oxydation von Nitrotoluolsulfamid durch Ferricyankalium entstand die Orthosulfaminsäure, dieselbe wurde auch durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat und Kaliummanganat, sowie durch Kochen der Lsg. des entsprechenden Sulfinids mit einer 3 %igen Kalilsg. dargestellt. Bei diesen Rkk. fand aber daneben auch eine tiefergehende Zers. statt, und die erhaltenen Prodd. ließen sich schlecht isolieren. Die besten Ergebnisse lieferte Kochen von 5 g des Sulfamids mit einer Lsg. von 8 g Kaliumpermanganat in 150 ccm einer 20 %igen Kalilsg. Die Oxydation erfolgte in wenigen Minuten, und nachdem die Lsg. auf weiteren Zusatz von Permanganat grün geblieben war, wurde filtriert, mit Salzsäure nahezu neutralisiert und eingedampft. Darauf wurde die Lsg. stark angesäuert und mit Ä. extrahiert; der Rückstand nach Verdampfung des Ä. wurde mit Baryt neutralisiert, das Bariumsalz wurde zur Trockne eingedampft und mit A. zur Entfernung von nicht oxydiertem Amid behandelt. Das Salz wurde aus W. umkrystallisiert und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Dieselbe scheidet sich bei Abkühlung ihrer wssr. Lsg. in kleinen, meist weißen, körnigen, bei 172—177° schm. Krystallen aus; sie ist ll. in A., sll. in Ä., weniger l. in W.; Zus. $C_6H_3.CO_2H.SO_2NH_2.NO_2$. Wird die Säure einige Zeit auf 177° erwärmt, so geht sie in das Sulfinid über, welches nach dem Erstarren erst bei 209° schm. Das Bariumsalz, $(C_6H_4.CO_2.SO_2NH_2.NO_2)_2Ba + H_2O$ scheidet sich aus der Lsg. im h. A. in federigen Nadeln mit 1 W. aus; aus der wssr. Lsg. abgeschieden, enthält es mehr W. Es verliert dasselbe zum Teil schon an der Luft und behält, über H_2SO_4 getrocknet, nur 1 W. Dieses wird bei 105° abgegeben, beim Liegen an der Luft aber wieder aufgenommen. Auf 135° erhitzt, beginnt es in das Bariumsalz des entsprechenden Sulfinids überzugehen, und bei höherer Temperatur ist die Umsetzung eine quantitative. Das Silbersalz, $C_6H_3.CO_2Ag.SO_2NH_2.NO_2 + {}^1/_2H_2O_2$, wird

durch Zufügung von Silbernitrat zur h. Lsg. des Bariumsalzes beim Abkühlen in Form kurzer dicker hellgelber Nadeln erhalten, die ihr W. nur langsam bei 105° verlieren. Durch Zufügung einer kleinen Menge Ammoniak zu den Mutterlaugen dieses Salzes wird das Disilbersalz, $C_6H_3.CO_2Ag.SO_2NHAg.NO_2 + H_2O$, zuerst in Form eines amorphen Nd. erhalten, der bei Erwärmung sich l. und beim Abkühlen sich in Form eines grünlich gelben krystallinischen Pulvers abscheidet. Das Salz verliert die Hälfte seines W. bei 105°, den Rest bei 135°. (AmCh. **11**. 161—64.) BODL.

W. G. Mixter und **F. Kleeberg**, *Über Nitroderivate des Oxaltoluids.* Das Orthooxaltoluid wurde nach LADENBURG's Vorschrift durch Erhitzen von o-Toluidin mit der halben Menge Oxalsäure auf 190° dargestellt. Zur Nitrierung dieser Verb. wurden 19,7 g zu 210 ccm rauchenden HNO_3 gefügt, und die erhaltene klarrote Lsg. wurde auf dem Wasserbade erwärmt und in W. gegossen. Es schied sich ein gelber Körper aus, der Zus. $C_{16}H_{12}N_6O_{10}$, also ein Tetranitrooxaltoluid. Nachdem Verss., dessen Konstitution durch Behandlung mit KHO zu ermitteln, fehlgeschlagen waren, wurde die Verb. unter Erwärmung auf 150° in konz. H_2SO_4 gel., und die Lsg. wurde in k. W. gegossen; dabei schieden sich gelbe, bei 208° schm. Krystalle des Dinitro-o-toluidins, $C_6H_3.CH_3^1NH_2^2.NO_2^3.NO_2^5$, aus, welches bei Behandlung mit salpetriger Säure in das symmetrische Dinitrotoluol überging. Daraus ergiebt sich für das Tetranitro-o-oxaltoluid die Formel $\begin{matrix}CO.CH_3^1NH^2C_6H_3NO_2^3NO_2^5\\CO.CH_3^1NH^2C_6H_3NO_2^3NO_2^5\end{matrix}$, es ist weifs, wl. in h. A. und Eisessig, unl. in Ä. und Bzl., ll. in h. Nitrobenzol; bei 270° zers. es sich, ohne deutlichen F. zu zeigen.

Durch Behandlung des nach HÜBNER's Vorschrift dargestellten p-Oxaltoluids mit heifser rauchender HNO_3 wurde das Tetranitro-p-oxaltoluid erhalten; es ist unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ll. in w. Nitrobenzol; mit KHO giebt es ebensowenig wie das Orthoderivat ein Dinitrotolyloxamid. Bei Verseifung mit verd. KHO entsteht ein bei 168° schm. Dinitrotoluidin, welches mit dem von BEILSTEIN (B. **13**. 243) beschriebenen der Konstitution $C_6H_3.CH_3^1.NO_2^2NH_2^4NO_2^6$ identisch ist; demzufolge kommt dem Tetranitro-p-oxaltoluid die Formel zu $\begin{matrix}CO\,NH^4.C_6H_2CH_3^1NO_2^2NO_2^6\\CO\,NH^4.C_6H_2CH_3^1NO_2^2NO_2^6\end{matrix}$. (AmCh. **11**. 236—40; Yale Univers. Sheffield Lab.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Petit**, *Über die Verbrennungs- und Bildungswärme der Nitrile.* Das Studium der Bildungswärme der Nitrile bietet ein hervorragendes Interesse nicht allein mit Bezug auf die Theorien der organischen Chemie, sondern auch mit Bezug auf die tierische Wärme. In der That weisen gewisse Andeutungen darauf hin, dafs man in den Nitrilen den Typus von Verbb. zu sehen hat, welche durch einfache Hydratation, ohne jede Verbrennnungserscheinung Wärme zu liefern fähig sind. Es wurden sowohl Nitrile von einbasischen als von zweibasischen Säuren angewandt.

1. *Acetonitril*, Verbrennungswärme für 1 g 7110,2 cal., für das Mol. bei konstantem Vol. 291,5 Cal., bei konst. Druck 291,6 Cal. Bildungswärme:

C_4 (Diamant) + H_2 Gas + N Gas = = C_4H_3N flüssig . . . + 0,5 Cal.

Umwandlung in essigsaures Ammoniak:

C_4H_3N flüssig + $2H_2O_2$ flüssig = $C_4H_4O_4.H_3N$ $\begin{cases}\text{fest} & . . . . + 12{,}5\text{ Cal.}\\ \text{flüssig} & . . . + 12{,}7\text{ Cal.}\end{cases}$

2. *Propionitril*, Verbrennungswärme für 1 g 8114,5 cal., für das Mol. bei konst. Vol. 446,3 Cal. bei konst. Druck 446,7 Cal.

C_3 Diamant + H_2 Gas + N Gas = C_3H_3N flüssig . . . . . + 8,7 Cal.
C_3H_3N flüssig + $2H_2O_2$ + W. = $C_3H_3O_4.H_3N$ gelöst . . . + 8,8 Cal.

3. *Ameisensäurenitril* oder *Cyanwasserstoffsäure*, flüssig, nach älteren Bestimmungen:

Verbrennungswärme . . . . . +152,3 Cal.
Bildungswärme . . . . . — 23,5 Cal.
Umwandlung in Ammoniaksalz { . . . . + 13,3 Cal. / . . . . + 10,4 Cal.

4. *Benzonitril*, für 1 g 8403,3 cal., für das Mol. bei konst. Vol. 865,5 Cal., bei konst. Druck 865,9 Cal.

C_{14} (Diamant) + H_5 + N = $C_{14}H_5N$ flüssig . . . . . —33,1 Cal.
$C_{14}H_5N$ flüssig + $2H_2O_2$ = $C_{14}H_5O_4.H_3N$ fest + 20,4, gelöst +17,7 Cal.

5. *Nitril der o-Toluylsäure*, für 1 g 8893,1 cal., für das Mol. bei konst. Vol. 1030 Cal., bei konst. Druck 1030,7 Cal..

C_{16} (Diamant) + H_7 + N = $C_{16}H_7N$ flüssig . . . . . —34,8 Cal.

Die Umwandlung in Ammoniaksalz kann aus Mangel an Daten nicht genau berechnet werden, doch mufs sie eine dem Benzonitril naheliegende Zahl ergeben.

6. *Benzylcyanid*, für 1 g 8744,6 cal., für das Mol. bei konst. Vol. 1023 Cal., bei konst. Druck 1023,8 Cal.

C_{16} (Diamant) + H_7 + N = $C_{16}H_7N$ flüssig . . . . . —27,9 Cal.

Die beiden Isomeren von gleicher Funktion gaben, wie immer, sehr naheliegende Zahlen. Das Benzylcyanid scheint aber eine etwas geringere Wärmeabsorption zu haben als das Nitril der o-Toluylsäure, was seinem höheren K. und seiner verschiedenen Konstitution entspricht.

Die nächsten Bestimmungen beziehen sich auf Nitrile zweibasischer Säuren.

7. *Oxalsäurenitril* (Cyan), Gas, nach BERTHELOT:

$C_2N_2 + O_2 = 2C_2O_4 + N_2$ . . . . . +262,5 Cal.
C_4 (Diamant) + N_2 = C_4N_2 Gas . . . . . — 73,9 Cal.

Umwandlung in oxalsaures Ammoniak, fest +68,7, gelöst +60,7 Cal.

Malonsäurenitril, für 1 g 5990,9 cal., für das Mol. bei konst. Vol. +395,4 Cal., bei konst. Druck 395,1 Cal.

C_3 (Diamant) + H_2 + N_2 = $C_3H_2N_2$ krystall. . . . . —43,2 Cal.

Umwandlung in krystallisiertes Ammoniaksalz +53,5 Cal., in gelöstes +51 Cal.

8. *Bernsteinsäurenitril*, für 1 g 6824,8 cal., für das Mol. bei konst. Vol. und konst. Druck 545 Cal.

C_4 (Diamant) + H_4 + N_2 = $C_4H_4N_2$ krystall. . . . . —32,0 Cal.

Umwandlung in krystallisiertes Ammoniaksalz +49,2, in gelöstes +42,7 Cal.

9. *Glutarsäurenitril*, für 1 g 7442 cal., für das Mol. bei konst. Vol. 699,55 Cal., bei konst. Druck 699,8 Cal.

C_{10} (Diamant) + H_6 + N_2 = $C_{10}H_6N_2$ flüssig . . . . —22,8 Cal.

Die Verbrennungswärme homologer Verbb. unterscheidet sich durch ungefähr 155 voneinander, doch bilden die ersten Glieder der Reihe Ausnahmen:

Nitril der Ameisensäure	152,3	138,3	Nitril der Oxalsäure	362,5	132,6
Nitril der Essigsäure	291,6		Nitril der Malonsäure	395,1	
Nitril der Propionsäure	446,7	155,1	Nitril der Bernsteinsäure	546,1	151,0
Nitril der Benzoësäure	865,9	157,9	Nitril der Glutarsäure	699,8	153,7
Benzylcyanid	1023,8				

Die Umwandlung von Benzylcyanid in das Nitril der o-Toluylsäure würde + 6,9 Cal. entwickeln.

Die Bildungswärmen aus den Elementen sind für die meisten dieser Verbb. negativ, woraus sich der Überschufs von Energie erklärt, welchen die meisten dieser

Verbb. besitzen. Dies ist die Folge der Bildung unter Elimination von W. mit einer Wärmeentwickelung, die weit geringer ist als die, welche aus der Bildung des W. aus den Elementen entstehen würde. Alle Hydratationen (Umwandlung in Ammoniaksalze) sind mit beträchtlichen Wärmeentwickelungen verbunden, die bei den Nitrilen der zweibasischen Säuren noch stärker sind. Diese Wärmen steigen bis zum Drittel der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, welcher in der organischen Verb. enthalten ist. (Cr. **108**. 1217—22. [17/6.*]) SACHSSE.

R. Meldola und **F. W. Streatfeild**, *Die Isomerie der Alkylderivate gemischter Diazoamido-Verbindungen*. Vff. beschreiben zunächst Versuche, welche zur Prüfung der chemischen Individualität der gemischten Diazoamide $pNO_2.CH_4.N_2H.C_6H_4.NO_2m$ und ihrer Alkylderivate unternommen wurden. Alle diese Substanzen sind ganz bestimmte Verbb., welche durch Zusammenkrystallisieren der entsprechenden symmetr. Verbb. nicht gebildet werden können. Gemische von $pNO_2.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.NO_2p$ mit der entsprechenden m-Verb. können leicht durch Krystallisation aus A. in ihre Bestandteile zerlegt werden. Dasselbe gilt auch für die Äthylderivate. Eine ausgedehnte Unters. der gemischten Diazoamide mit halogenisiertem Radikal überzeugte die Vff., daſs die gemischten Diazoamide sehr schwer im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen sind, wegen der Neigung zur gleichzeitigen Bildung der normalen (symmetrischen) Verbb. Vff. meinen, daſs alle gemischten Diazoamide, welche kontinentale Forscher dargestellt haben, von sehr zweifelhafter Reinheit sind, weil in beinahe allen Fällen die N-Bestimmung ausreichend erachtet wurde, um die Konstitution festzustellen. Es wird gezeigt, daſs die Gegenwart von einer oder der anderen normalen Verb. auf diese Weise der Entdeckung entgehen muſste, sofern ein beträchtlicher Gehalt an einer solchen den Prozentgehalt an Stickstoff nicht über die gewöhnlichen Fehlergrenzen beeinfluſst. Indem Vff. ihre eigenen früheren Versuche an der Hand der neueren Erfahrungen kritisieren, kommen sie zu dem Resultat, daſs die Diazoamide aus p- und m-Nitranilin nicht so zur Feststellung geeignet sind, ob ein reineres Prod. erhalten worden ist, als die gemischten Prodd., welche unten beschrieben werden, und welche ein halogenisiertes Radikal auf der einen Seite der N_2H-Gruppe enthalten. Viele neue Darstellungen wurden deshalb vorgenommen und die F derselben revidiert mit folgenden Resultaten:

$pNO_2.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.NO_2m$	212—213° (statt 211°),
$pNO_2.C_6H_4.N_2(C_2H_5)C_6H_4.NO_2m$	151—155° (statt 148°).

Die Unbestimmtheit des F. wurde als allgemeiner Charakter bei allen Alkylderivaten der gemischten Diazoamide, die durch direkte Alkylation dargestellt wurden, gefunden und beruht darauf, daſs der F. zugleich der Zersetzungspunkt ist. Nach der Ansicht der Vff. können aus jedem Paar von Aminen $X.NH_2$ und $Y.NH_2$ drei isomere Alkylderivate entstehen: 1. Durch die Einw. von diazotiertem $X.NH_2$ auf $Y.NHR_1$, 2. durch die Einw. von diazotiertem $Y.NH_2$ auf $X.NHR_1$, 3) durch direkte Alkylation von $X.N_2H.Y$. Eine groſse Anzahl von Verbb., von denen drei allemal unter sich eine isomere Gruppe bilden, wurden dargestellt:

I.	$pNO_2.C_6H_4.N_2.N(CH_3)C_6H_4.Brp$	F. 151—151,5°
	$pBr.C_6H_4.N_2.N(CH_3)C_6H_4.NO_2p$	„ 163—164°
	$pNO_2.C_6H_4.N_2(CH_3)C_6H_4Brp$	„ 150,5—151,5°
II.	$pNO_2.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5).C_6H_4.Brp$	„ 139—140°
	$pBr.C_6H_4.N_2N(C_2H_5).C_6H_4.NO_2p$	„ 124—125°
	$pNO_2.C_6H_4.N_2(C_2H_5).C_6H_4.Brp$	„ 115—116°
III.	$mNO_2.C_6H_4.N_2N(CH_3)C_6H_4.Brp$	„ 144°
	$pBr.C_6H_4.N_2.N(CH_3)C_6H_4.NO_2m$	„ 160,5—161°
	$pBr.C_6H_4.N_2(CH_3)C_6H_4.NO_2m$	„ 125—137,5° (starke Zers.)

IV.	$mNO_2.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5).C_6H_4.Brp$	F.	111°
	$pBr.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5).C_6H_4.NO_2m$	„	135—136°
	$pBr.C_6H_4.N_2(C_2H_5).C_6H_4.NO_2m$	„	96—117° (Zers.)
V.	$pBr.C_6H_4.N_2.N(CH_3)C_6H_4.CH_3p$	„	113—114°
	$pCH_3.C_6H_4.N_2N(CH_3).C_6H_4.Brp$	„	99—99,5°
	$pCH_3.C_6H_4.N_2(CH_3).C_6H_4.Brp$	„	97—97,5°
VI.	$pCl.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_3p$	„	99,5—100°
	$pCH_3.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6H_4.Clp$	„	91—92°
	$pCH_3.C_6H_4.N_2(CH_3).C_6H_4.Clp$	„	80—82°

Die Isomerie dieser Triolen (triplets) geht nicht allein aus dem F. hervor, sondern auch aus den Zers.-prodd. durch kalte Salzsäure. Diese Prodd. wurden in allen Fällen quantitativ untersucht, wobei folgende allgemeine Resultate sich ergaben:

1. $X.N_2.NR_1.Y + HCl = X.N_2Cl + Y.NHR_1$,
2. $Y.N_2.NR_1.X + HCl = Y.N_2Cl + X.NHR_1$,
3. $2X.N_2R_1.Y + 2HCl = X.N_2Cl + Y.N_2Cl + X.NHR_1 + Y.NHR_1$.

Hiernach scheint es, als ob die Alkylderivate der gemischten Diazoamide sich immer wie die nicht alkylierten Prodd. in ein Gemisch von zwei Diazochloriden und zwei Alkylaminen spalten. Die naheliegende Erklärung dieser Thatsache ist, daſs die gemischten Diazoamide das doppelte Molekulargewicht haben, als man ihnen gewöhnlich zuschreibt. Als Stütze für diese Auffassung haben die Vff. gefunden, daſs die gemischten Alkyldiazoamide synthetisch durch einfaches Kochen der alkoh. Lösg. der beiden anderen Isomeren der Triolen erhalten werden können:

$$X.N_2.NR.Y + Y.N_2.NR_1.X. = (X.N_2R_1.Y)_2.$$

(ChN. **59**. 297. 21/6.) SACHSSE.

Ernst Beckmann, *Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen.* I. Abhandlung. **Paul Wegerhoff**, *Über die Oxime von p-Chlorbenzophenon, p-Tolylphenylketon, Phenanthrenchinon (Monoxim) und Diphenylenketon.* Nach E. BECKMANN entsteht aus Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C{=}NOH$ und Phosphorpentachlorid nicht das Chlorid $(C_6H_5)_2C{=}NCl$, sondern das isomere Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5CCl{=}NC_6H_5$, das sich mit W. in das dem Benzophenonoxim isomere Benzanilid umsetzt. Solche intramolekulare Umlagerungen herbeizuführen, wurde von BECKMANN (**87**. 957. 1461. 1500) auch für andere Ketoxime kennen gelehrt, und sind diese Mittel vor allem wasserfreie Salzsäure und konz. Schwefelsäure, weniger geeignet Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Die Unterss. Vf.'s, welche bezweckten, den Umfang der Rk. zu studieren und so auch in die Ursachen derselben einen Einblick zu gewinnen, erstreckten sich auf die Oxime des p-Chlorbenzophenons, p-Tolylphenylketons, Phenanthrenchinons, Diphenylenketons und einiger Abkömmlinge des letzteren, und sind die wesentlichen Ergebnisse folgende: *p-Chlorbenzophenonoxim* (F. 148—149°, kompakte, farblose Krystalle) und *p-Tolylphenylketoxim* (F. 140°, farblose Nadeln) werden sowohl durch Phosphorpentachlorid und W., als durch die BECKMANN'sche Säuremischung und konz. Schwefelsäure ausschliefslich folgendermafsen umgelagert:

1. $\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CN.OH = \begin{matrix}C_6H_4Cl\\O\end{matrix}\!\!\diagup\!>\!CNHC_6H_5$

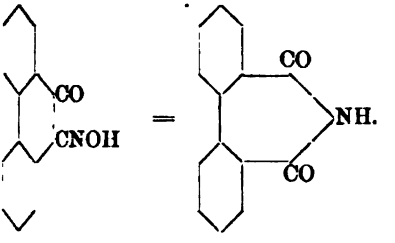
p-Chlorbenzophenonoxim — p-Chlorbenzoësäureanilid

2. $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CNOH = \begin{matrix}C_6H_4CH_3\\O\end{matrix}\!\!\diagup\!>\!CNHC_6H_5$

p-Tolylphenylketoxim — p-Toluylsäureanilid.

Bemerkenswert hierbei ist der gleiche Einfluſs zwei so verschiedener Substituenten, wie es das negative Chlor und das positive Methyl sind, auf die fragliche Umlagerung,

indem in den beiden Oximen das nicht substituierte Radikal an den Stickstoff tritt. — 2. *Phenanthrenchinonmonoxim* (F. 158°, goldgelbe Nadeln) wird durch Salzsäuremischung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid normal in *Diphenimid* (F. 217°, farblose Nadeln) umgewandelt, wobei der Kohlenstoffring, an dem sich die Oximidogruppe befindet, gesprengt und in einen stickstoffhaltigen siebengliedrigen übergeführt wird:

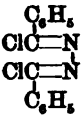


Konz. Schwefelsäure verwandelt das Oxim in das *Amid* der *o-Diphenylenketoncarbonsäure* (F. 224—225°, hellgelbe Nädelchen), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3-CO.NH_2 \end{matrix}>CO$, welches auch direkt aus dem Diphenimid durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht, so daſs also die Einw. der letzteren auf das Oxim gleichfalls eine normal umlagernde ist. Phosphorpentachlorid lagert sich mit Phenanthrenchinonmonoxim kompliziert um, Dioximanhydrid dagegen wird gar nicht umlagert.

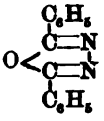
Die *Oxime* des *Diphenylenketons*, $[(C_6H_4)_2]>CNOH$, (F. 193—194°, blaſsgelbe Blättchen), der *o-Diphenylenketoncarbonsäure* und des *Amids* der letzteren werden weder durch Salzsäuremischung, noch durch konz. Schwefelsäure umgelagert. Successive Anwendung von Phosphorpentachlorid und W. führt bei höherer Temperatur das *Diphenylenketoxim* und das *o-Diphenylenketoncarbonsäureoxim* zum kleinen Teil in hochschmelzende, schwachbasische Körper über, deren Konstitution noch nicht näher bekannt ist. — Einige der beschriebenen Derivate sind a. *Derivate* des *Diphenimids*. 1. *Natriumverbindung*, $[(C_6H_4CO)_2]>N.Na$ (F. oberhalb 350°, weiſses Pulver). 2. *Acetylester*, $[(C_6H_4.CO)_2]>NOC_2H_3O$ (F. 92°, farblose Prismen). b. Derivate des *Diphenylenketoxims*: 1. Salzsäureverb. (orangefarbene Nädelchen). 2. *Acetylester* (F. 76°, Nadeln). 3. *Benzoylester* (F. 179°, gelbe Prismen). (A. **252**. 1—43. 21/5. [23/3.] Leipzig. Lab. d. Prof. W. Ostwald.) Wachter.

Ernst Beckmann, *Zur Umlagerung von Oximidoverbindungen.* II. Abhandlung. **Ernst Günther**, *Über α- und β-Benzildioxim, α-Benzilmonoxim und Desoxybenzoïnoxim.* Nachdem die Umlagerung der Isonitrosokörper von Monoketonen mittels Phosphorpentachlorid, Salzsäure etc. in isomere Verbb., bezw. der Verlauf derselben festgestellt war, sollten Diketone auf dieselbe Rk. untersucht werden, wobei die Aussicht vorhanden war, aus den Umlagerungsprodd. einen Schluſs auf die betr. Isomerieerscheinungen ziehen zu können. Vf. untersuchte zunächst die beiden von V. Meyer und Goldschmidt aus dem Benzil erhaltenen Dioxime, welche, wenn strukturidentisch, auch solche Umlagerungsprodd. liefern muſsten. Hierbei ergab das *α-Benzildioxim* (F. 237°) beim Erhitzen mit der Beckmann'schen Mischung (mit Salzsäure gesättigte 10 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid auf 2 g α-Dioxim) den *diacetylierten Ester des β-Oxims*, $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (F. 125—126°, Prismen), während bei Ausschluſs von Essigsäureanhydrid neben *β-Benzildioxim* (F. 206°) das *Dibenzenylazoxim*: $C_6H_5.C<\begin{matrix} N \\ N-O \end{matrix}>C-C_6H_5$ (F. 108°, silberglänzende Nadeln) resultieren. Letzteres entsteht ebenfalls aus dem α-Oxim mittels Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid, bei Anwendung der letzteren zwei aber nur bei niedriger Reaktionstemperatur, indem bei höherer Temperatur das bezw. Chlorid (I), ensteht, aus welchem mittels Silbernitrat das Salz (II) und aus diesem mittels Schwefelwasserstoff das Isodibenzenylazoxim (III) gewonnen wird:

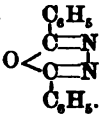
I



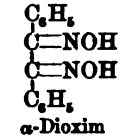
II



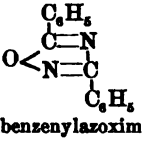
III



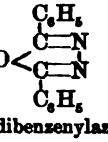
β-Benzildioxim (F. 206—207°) giebt bei der Umlagerung nur Oxanilid. — Kupfervitriol erzeugt aus beiden Oximen das V. MEYER'sche Anhydrid (F. 94°). — Das Monoxim liefert nur Spaltungsprodd. des Umlagerungsprod.: Benzoësäure und Ammoniak. — *Desoxybenzoïnoxim*, $C_{14}H_{13}NO$ (F. 98°, prismatische Nadeln) wird durch Phosphorpentachlorid in das isomere Phenylessigsäureanilid, $C_{14}H_{13}NO$ (F. 117°, Prismen) umgewandelt. Aus allem diesen erhellt, daſs die bisher nur an Monoximen beobachteten Umlagerungen auch bei den Dioximen stattfinden können. Die aus den beiden Oximen erhaltenen Verbb. unterscheiden sich zunächst dadurch, daſs das *α*-Dioxim zwei Umlagerungsprodd. liefert, das *β*-Dioxim dagegen nur eines, welche ihrerseits verschiedenartige Bindungsverhältnisse zeigen. Das *α*-Dioxim mit offener Kette giebt Umlagerungsprodd. mit fünfgliederiger ringförmiger Bindung:



α-Dioxim



Dibenzenylazoxim



Isodibenzenylazoxim (F. 130° aus dem Chlorid)

während das Oxanilid, als Umlagerungsprodd. des *β*-Benzildioxims gleich diesem eine offenkettenförmige Bindung besitzt, und sprechen die verschiedenartigen Umlagerungsprodd. dafür, daſs in den beiden Dioximen die atomistische Lagerung keine übereinstimmende ist. (A. **252**. 44—72. 21/5. [23/3.] Leipzig. Lab. d. Prof. W. OSTWALD.) WACHTER.

P. Biginelli, *Einwirkung des Acetessigäthers auf Zimmtaldehyd in Gegenwart einiger zusammengesetzter Ammoniake.* Vorl. Mittl. Vf. hat 2 Mol. *Zimmtaldehyd* (13,2 g) mit 4 Mol. *Acetessigäther* (26 g) und 1 Mol. *Äthylendiamin* (3 g) in alkoh. Lsg. (10 g A.) eine Stunde unter Rückfluſs gekocht, den beim Erkalten resultierenden Krystallbrei abgesaugt, mit wenig A. von 80% gewaschen und aus A. umkryst., wobei seidenglänzende, zu Warzen vereinigte Nadeln vom F. 160—161° gewonnen wurden. Bei Ersatz des Äthylens — durch äquivalente Mengen *Methylamin* oder Anilin ergab sich der nämliche Körper, ein Zeichen, daſs die Basen an der Rk. nicht direkt teilnehmen, sondern daſs diese nur zwischen dem Acetessigäther und dem Zimmtaldehyd vor sich geht. Das Prod. vom F. 160—161° ist unl. in W., l. in A. und in der Mehrzahl der gewöhnlichen Solvenzien. Auch Essigsäure nimmt es unverändert auf. Konz. H_2SO_4 färbt es zunächst schön rot und l. es darauf mit grünlichgelber Farbe. Mit Br liefert die Verb. ein Derivat vom ungefähren F. 80°. Die Analyse der Verb. vom F. 160—161° führte zur Formel $C_{21}H_{26}O_6$. Das Prod. wird durch wss. oder alkoh. KOH tiefgreifend zers., wobei anscheinend auch Benzoësäure entsteht. — Auch *Benzaldehyd* liefert mit *Äthylendiamin* und *Acetessigäther* ein kryst., N-freies, *Propionaldehyd* dagegen ein N-haltiges *Produkt*. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 529—31. [7/4.*]; Gz. **19**. 212—14. 12/5.) BORNTRÄGER.

C. Zatti, *Über Nitroderivate der Indole.* (Gz. **19**. 260—63. — C. **89**. I. 675.) BORNTRÄGER.

A. P. van der Kolf und **F. H. van Leent**, *Über den Äthyläther und das Amid der Cinchoninsäure.* Zur Darstellung des Äthyläthers wurde in absoluten A, in dem Cinchoninsäure suspendiert war, HCl-Gas geleitet; beim Erwärmen auf dem

Wasserbade löste sich die Cinchoninsäure unter Bildung des Chlorhydrates ihres Äthyläthers; ein Teil des HCl wird durch einen Strom Luft aus der Lsg. verjagt; sodann fügt man Sodalsg. in geringem Überschuſs zu und zieht mit Bzl. aus. Aus dieser Lsg. erhält man den Ä. als braunes Öl, welches unter 0° erstarrt. Die Reinigung des Ä. durch Destillation mißlang, weil unter 15 mm Druck bei 110° Zers. eintrat. Der reine Ä. wurde durch Umkrystallisieren aus Ä. in farblosen, bei 13° schm., wahrscheinlich rhombischen Krystallen erhalten von der Zus. $C_{12}H_{11}NO_2$; die Verb. ist wl. in W. und abs. A., ll. in Chlf., Bzl. und Ä. Der Ä. l. sich leicht in HCl; beim Eindampfen dieser Lsg. bilden sich Krystalle, die noch nicht genauer untersucht sind, aber wahrscheinlich aus dem Chlorhydrat bestehen. Die Verb. mit Quecksilberchlorid hat die Formel $C_{12}H_{11}NO_2HgCl_2$, sie ist wl. in W. und wird in Form kleiner weiſser Nadeln vom F. 153° erhalten, wenn man eine wsr. warme Lsg. von Sublimat mit einer Lsg. des Äthyläthers in HCl versetzt. Das Chloroplatinat hat die Formel $(C_{12}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$, ist wl. in kaltem, ll. in warmen W., hat F. 204° und setzt sich aus der warmen Lsg. in orangegelben rhombischen Nadeln ab, die frei von Krystallwasser sind und bei 204° schmelzen. Bei mehrstündigem Erhitzen der Lsg. des Äthers in Äthyljodid im zugeschmolzenen Rohr bei 100° scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische rote M. aus, die ll. in A., Chlf. und Bzl., wl. in Ä ist. Zum Zwecke der Reinigung versetzt man die Lsg. in A. oder Chlf. mit Ä., wobei sich kleine braune Säulen absetzen, deren F. 85,5° ist, und die 62, 9—63,2 % J enthalten, während die Formel $C_{12}H_{11}NO_2.C_2H_5J$ einen Gehalt von 35,5 % J ergäbe; das Studium der Verb. wird fortgesetzt.

Zur Darstellung des *Amids* wurde der Ä. im geschlossenen Rohr mit einer wsr., bei 0° gesättigten NH_3-Lsg. auf 100° erwärmt. Der Ä löst sich, und nach dem Erkalten scheidet sich das Amid in weiſsen Nadeln aus vom F. 181°; es l. sich leicht in w. W. u. w. A., ist wl. in Ä. und Chlf., unl. in Bzl. Die Formel ist $C_{10}H_9ON_2$. Das Amid löst sich leicht in HCl, u. diese Lsg. giebt ein Platindoppelsalz der Formel $(C_{10}H_9ON_2HCl)_2PtCl_4$, welches von orangeroter Farbe ist und F. 250—255° hat. (RPB. 8. 217—21; Delft.) BODLÄNDER.

H. Wefers Bettink, *Über die Bestandteile des Saftes von Antiaris toxicaria.* Aus dem Milchsaft dieser Pflanze, welcher im ostindischen Archipel als Pfeilgift im Gebrauch ist, hat Vf. auſser dem schon früher von PELLETIER und CAVENTOU dargestellten *Antiarin*, $C_{14}H_{20}O_5$, noch zwei andere dem Antiarin wahrscheinlich verwandte wirksame Bestandteile gewonnen. Man entfernt Harze, Fette und kautschukartige Stoffe aus dem eingetrockneten Milchsaft mit Petroleum, Ä. oder Bzl., zieht den Rückstand mit A. aus u. erhält nach dessen Verdunsten Krystalle von Antiarin. Aus der Mutterlauge davon schlägt man durch Tannin einen zweiten wirksamen Bestandteil das *Öpaïn* nieder; in dem Filtrat hiervon ist noch als dritter Bestandteil, das *Toxicarin*, enthalten, welches sich vom Antiarin dadurch unterscheidet, daſs es nicht krystallinisch erhalten werden kann, und vom Öpaïn dadurch, daſs es durch Tannin nicht gefällt wird. Das Antiarin ist ein glykosidartiger Körper, der durch Kochen mit verdünnter HCl in ein Harz und einen in W. l., FEHLING'sche Lsg. reduzierenden, aber vom Zucker verschiedenen Körper gespaltet wird. Der durch Tannin niedergeschlagene Stoff wird ebenfalls durch verdünnte Säuren gespalten. Mit Pikrinsäure in einer 5 %igen Sodalsg. gekocht, bewirken sowohl Antiarin wie Öpaïn eine orangerote Färbung. Beide Körper töteten in Mengen von 1—2 mg Hunden und Kaninchen ins Blut gebracht, die Tiere in wenigen Augenblicken. (NedPh. 1889. 107; PZtg. 34. 361.) BODLÄNDER.

P. Giacosa und **M. Loave**, *Chemische und pharmakologische Studien über die Wurzelrinde von Xanthoxylon senegalensis (Artar Root).* Nach einer Übersicht über die bekannten Arten von Xanthoxylon und über die seither angestellten Unterss. derselben geben die Vff. zur Wiedergabe der von ihnen ausgeführten Unterss. über,

welche sich an die früheren Mitteilungen von GIACOSA und MONARI (87. 996. 1202) anschliefsen. Die Rinde wurde zur Gewinnung der *Alkaloide* diesmal sofort mit h. A. von 94° extrahiert, der Auszug bei niedriger Temperatur zum Sirup eingedampft, mit NaOH alk. gemacht, wobei NH_3 entwich, mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit W. gewaschen, der Ä. fast vollständig abdestilliert, der Rückstand mit HCl versetzt, wobei ein starker Nd. sehr kleiner Nädelchen entstand, der die gesamten Alkaloide enthielt. Der Nd. wurde mit HCl-haltigem W. rach gewaschen, in wenig k. W. gel., diese Lsg. mit NH_3 gefällt, der flockige Nd. mit h. W. gewaschen, in Säure gel., das Alkaloid wieder gefällt und in Salze übergeführt, welche letztere umkrystallisiert werden. Dabei wurde ein wl. Salz eines *neuen Alkaloids* in geringer Menge erhalten. Das früher (87. 1203) mit *B* bezeichnete, in W. l. Alkaloid liefs sich diesmal nicht gewinnen.

Das Hauptprod. der Verarbeitung, das früher mit *A* bezeichnete Alkaloid, nennen die Vff. jetzt *Artarin*. Seine Menge beträgt höchstens einige Tausendstel vom Gewichte der Rinde. Es bildet ein amorphes, rötlichgraues, an der Luft dunkler werdendes Pulver. Die *Salze* sind goldgelb gefärbt. Es reagiert deutlich alk. auf befeuchtetem Lackmuspapier, ist wl. in k. und h. W., wl. in sd. A., ll. in Ä., sd. Amylalk., h. Aceton, wl. in h. Chlf. u. in frischgefälltem Zustande ll. in Methylalk., wl. in Bzn. Das *Chlorhydrat* (87. 1203) ist auch in h. Chlf. u. Amylalk., sowie schon in k. Aceton und Methylalk. ll., in Ä. u. Bzn. unl. Bei 14° nimmt W. 0,514% davon auf. Das Salz ist optisch inaktiv. Es scheint drei Hydrate zu bilden. Das aus A. kryst. Salz enthielt 7,51% W. und schm. bei 189°, das aus W. kryst. enthielt 16,1% W. und schm. bei 194°, ein drittes, ebenfalls aus A. erhaltenes, lieferte 12,1% W. Das aus alkoh. Fl. gefällte *Chlorplatinat* (17,62% Pt) bildete feine, hellgelbe Nädelchen, die bei 290° noch nicht schm. Ein *Jodderivat* resultiert durch Versetzen einer k. wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Jodkaliumlsg. als flockiger, grünlichgrauer Nd. mikroskopischer Nadeln. Es ist wl. in W., wl. in sd. absoluten Alk. Das *Sulfat* ist sll. in W., schwerer in Ggw. freier Säure. Es bildet kleine Nädelchen, die, wie das Chlorhydrat, bei 60—70° dunkel werden, aber erst bei 240° (unkorr.) schm. Das *Nitrat* ist swl. in W., und kryst. aus A. in Blättchen oder dünnen Fäden. Das trockene Salz schm. bei 212°. — Das vergleichsweise dargestellte *salpetersaure Berberin* bestand aus kleinen prismatischen Kryställchen, die viel leichter in W. l. sind als das salpetersaure Artarin. Es schm. in trockenem Zustande bei 290° noch nicht, sondern verkohlt alsdann. — *Phosphorsaures Artarin* ist ein schmutziggelber, swl. Nd. sehr kleiner Prismen. Das *Jodhydrat* bildet sehr feine, lange, biegsame Nadeln, zll. in W. und h. A. Das *Bromhydrat* stellt mkr. Nädelchen vor. Das gelbe *Molybdat* ist ein feiner, gelber, anscheinend amorpher Nd. Das *arsensaure Salz* ähnelt dem Phosphate. Das *Chromat* bildet rötlichgelbe, sehr feine, lange Nadeln. Das *Oxalat* fällt in feinen Nadeln aus, ebenso das *Tartrat*. Das *benzoësaure Salz* scheidet sich in hellgelben Blättchen, das *salicylsaure Salz* in hellgelben Flocken, das *Pikrat* in kurzen, gekrümmten, gelben Nadeln ab. Das wasserfreie *Chlorhydrat* zeigte die Zus. $C_{21}H_{23}NO_4HCl$, während sich für die oben erwähnten 3 Hydrate desselben Gehalte von 2, 3 und 4 Mol. W. ergaben. Das wasserfreie Salz ist äufserst hygroskopisch. Die Analyse des *Chloroplatinats* führte zur Formel $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Das *Sulfat* ist $C_{21}H_{23}NO_4.H_2SO_4$. Es kryst. mit 2 Mol. W. Das Artarin ähnelt dem Berberin, ohne aber damit identisch zu sein. Vielleicht ist jenes ein *Methylhydroberberin*. Das *Jodderivat* des Artarins hat die Zus. $C_{21}H_{23}NO_4HJ.J_2$. Die verd. Lsg. des Chlorhydrats wird durch Chlorw. nicht verändert oder höchstens etwas dunkler gelb gefärbt. Setzt man nunmehr NH_3 hinzu, so tritt Entfärbung ein. HNO_3 vom D. 1,40 l. das Artarin mit braunroter Farbe ohne Blasenbildung. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos. Mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat entsteht eine violette Färbung, die sofort in braun und dann in schwarz umschlägt. H_2SO_4 und HNO_3 bewirken

eine schöne, blutrote, intensive, H_2SO_4 und Spuren von HNO_3 eine braunrote Färbung. Jodquecksilber-Jodkalium und Jodkadmium-Jodkalium fällen gelbe, im überschüssigen Reagens unl. Flocken. Phosphorantimonsäure giebt eine leichte, im überschüssigen Reagens l. Trübung. Jodwismut-Jodkalium erzeugt rote, im überschüssigen Reagens unl. Flocken. Alle allgemeinen Alkaloidreagenzien bewirken mehr oder weniger intensiv gelbe Ndd.

Das oben erwähnte, in W. swl. *Chlorhydrat* aus der Wurzelrinde enthält ebenfalls ein *Alkaloid*. Das Salz ist auch in A. swl., kryst. in hellgelben Nadeln, wird bei etwa 200° braun und schm. bei 270°. Das daraus durch NH_3 abgeschiedene Alkaloid ist ein weifses Pulver. Die *Salze* sind hellgelb gefärbt.

Das früher (87. 1203) gewonnene *Alkaloid B* giebt ein *Sulfat* vom F. 265°. Das *Chloroplatinat* schm. bei 290° noch nicht. Diese Salze kryst. sehr gut, ebenso wie das Chlorhydrat.

Das früher (87. 1203) als ein *Pseudocholesterin* aufgefafste Prod. aus Artar Root schm. bei 123°. Es ist geschmacklos und reagiert völlig neutral. Die Verbindung ähnelt sehr dem Cubebin (Weidel, 77. 647), ohne damit identisch zu sein. Sie giebt keine der Reaktionen des Xanthoxyloins, $C_{14}H_{14}O_4$, von Witte (Dissert. 1876. Bern). Mit kons. H_2SO_4 färbt sie sich weinrot und löst sich mit brauner Farbe. Kaliumdichromat verändert die rote Farbe in ein dunkles Violett. NH_3 und KOH färben und l. die Verb. nicht. Mit Br resultiert eine harzige M., welche an W. HBr abgiebt. Ein Gemisch von 4 Vol. kons. H_2SO_4 und 1 Vol. W. werden die Krystalle zunächst ziegelrot und gehen teilweise in Lsg. Beim schwachen Erwärmen wird die Fl. schön violett, und die Krystalle verkohlen zum Teile. Die Chlf.-Lsg. der Verb. giebt mit H_2SO_4 an der Trennungsfläche der Fll. eine intensive purpurrote Färbung, welche sich in der Säure verbreitet, während das Chlf. ungelöst bleibt.

Weiter erhielten die Vff. aus der Wurzelrinde noch sehr kleine Mengen einer *Verbindung* in schönen, hellgelben Nadeln, wl. in W., swl. in A., wl. in h. A. Dieser Körper enthält N, reagiert neutral, giebt nicht die Rkk. der Alkoloide und liefert keine Salze. Er ist kein Glykosid. Der F. ist 170°. Die Verb. löst sich in kons. H_2SO_4 unter Verlust seiner Farbe. $K_2Cr_2O_7$ färbt diese Lsg. nicht. HNO_3 vom D. 1,18 l. die Krystalle langsam mit hellgrüner Farbe auf. Fe_2Cl_6 färbt die alkoh. Lsg. schön und intensiv grasgrün, nicht aber die trocknen Krystalle. (ACF. 9. 209—41. April; Gz. 19. 303—33. 8/6. Turin, Labor di materia medica e farmacologia.)

A. Bornträger.

A. Kossel, *Über die Nucleïne*. Nach der Auffassung von Leo Liebermann (89. I. 540. 590) sind die Nucleïne nichts als eine Mischung von metaphosphorsaurem Eiweifs mit den metaphosphorsauren Salzen von Xanthin, Guanin, Adenin oder Carnin. Die erste Voraussetzung für diese Ansicht ist die, dafs die genannten Basen auch bei Abwesenheit von Eiweifs durch Metaphosphorsäure fällbar u. der Niederschlag durch Mineralsäuren unl. sei, denn das Nucleïn wird durch Fällung mit Säuren dargestellt. Diese Voraussetzung trifft für Xanthin, Adenin und auch Hypoxanthin nicht zu, Carnin ist unter den Spaltungsprodd. des Nucleïns nicht vorhanden, folglich mufs die von Liebermann aufgestellte Vermutung unrichtig sein. Da das Guanin mit Metaphosphorsäure eine unl. Verb. giebt, so bliebe nur die Möglichkeit, dafs das Guanin einen anderen Ursprung habe als Xanthin, Hypoxanthin und Adenin. Die zweite Voraussetzung für die Anschauung, dafs die Basen, wie Liebermann annimmt, aus den Gewebsflüssigkeiten gefällt werden, ist die, dafs sie in den Gewebsflüssigkeiten enthalten sind. Auch diese Voraussetzung trifft nicht zu. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs normales Aderlafsblut die Basen nicht enthält, und schon eine oberflächliche Betrachtung der Litteratur kann jeden darüber aufklären, dafs dieselben an die körperlichen Elemente der Gewebe gebunden sind. Die dritte Voraussetzung für die Liebermann'sche Ansicht ist die, dafs Metaphosphorsäure im Organismus vorhanden

sei, wofür es vorderhand noch keinen überzeugenden Beweis giebt. Ferner ist n folgendes hervorzuheben. Das Nucleïn des Lachsspermas ist unzweifelhaft der jetzt am besten isolierte Vertreter dieser Gruppe. Dieses Nucleïn giebt überh gar keine Eiweifsreaktion, und LIEBERMANN wird daher einer ganz neuen Hypoth bedürfen, um diese Thatsache mit seinen bisherigen Vermutungen in Einklang bringen. (Cm. 1889. 417—19. 13/6.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Ed. Schär, *Über die Verbreitung chemischer Verbindungen in der Pflanzen* Vf. giebt zunächst in seinem Vortrage, den er in der naturforschenden Gesellschaft Zürich gehalten hat, einen Überblick über den Zustand unserer Kenntnisse von so und jetzt, wobei er an die Schrift des berühmten Genfer Botanikers DE CANDOL „Versuch über die Arzneikräfte der Pflanzen, verglichen mit der äufseren Form der natürlichen Klasseneinteilung derselben," anknüpft. Von physiologisch-chemische Standpunkte aus erinnert Vf. dann an die Thatsache, dafs der Chemismus der Pfla vorwiegend synthetischer Natur ist, während die Vorgänge im tierischen Organism welche sich im Sinne einer regressiven Umwandlung, Auflösung und Vereinfach hoch organisierter Verbb. der Nahrung bethätigen, gewissermafsen analytischen C rakter tragen. Pflanzen unterscheiden sich vom Tiere durch den aufserordentliche Reichtum der in jenen gebildeten Substanzen, die man nach ihrer Verbreitung a allgemein verbreitete und als spezifische, vereinzelt auftretende bezeichnen kann. Z ersteren gehören die unorganischen Bestandteile, die Kohlehydrate, die Pflanzensäu und die Farbstoffe. Vf. bespricht des weiteren das Vorkommen dieser Stoffe in e zelnen Pflanzenfamilien. (SchwW. **27**. 185—93. 7/6). SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan, *Vorkommen von Skatol im Pflanzenreiche.* Der in Jav wachsende Baum Celtis reticulosa besitzt einen unerträglichen Geruch. Einige Hol stücke desselben, mit W. destilliert, gaben eine sehr geringe Menge einer krystall nischen Substanz, welche einen fäcalen Geruch besafs und bei 93,5° schm. Es wurd ein krystallinisches Pikrat erhalten, durch dessen Analyse die Substanz sich a *Methylindol*, C_9H_9N, identisch mit dem von BRIEGER isolierten Skatol erwies. Indol konnte in dem Holze von Celtis reticulosa nicht aufgefunden werden. (ChN. 58. 291. 21/6.) SACHSSE.

E. v. Wolff, *Aschenbestandteile der Rebe.* Die Reben sind in den verschiedene Teilen folgendermafsen zusammengesetzt. 1000 Tle. enthalten:

	Beeren	Holz	Trester	Kämme
Wasser	830,0	550,0	650,0	630,0
N	1,70	4,10	—	5,60
Asche	8,80	12,70	36,70	21,20
K_2O	5,00	4,10	17,20	10,90
Na_2O	0,10	1,30	0,20	0,80
CaO	1,0	4,00	4,00	2,70
MgO	0,40	0,70	1,50	0,70
P_2O_5	1,40	1,40	4,60	1,80
SO_3	0,50	0,50	1,80	1,70
SiO_2	0,30	0,30	3,80	0,80
Cl	0,10	0,10	0,20	0,30

(Weinl. 1888. Nr. 52; VNa. **3**. 410.) PROSKAUER.

Robert Chodat u. Ph. Chuit, *Untersuchungen über Lactarius piperatus.* Die Pilze wurden zunächst durch Pressen von ihrem wss. Safte befreit. Der feste Rückstand wurde dann wiederholt mit A. ausgekocht. Die alkoh. Fl. hinterläfst beim

Abdampfen einen Rückstand, der sich zum Teil in A. nicht l. Das Unl. ist *Mannit*. Aus dem in A. l. Teile läfst sich eine weifse, krystallinische Säure und eine pechartige, schwarzbraune M. isolieren, an welcher der pfefferartige Geschmack des Pilzes haftet, und welche von den Vff. *Piperon* genannt wird. Die krystallinische Säure schm. bei 69,5—70° und ist ll. in h. A., wl. in k. A. Die Analyse ergab $C_{15}H_{30}O_2$. Es ist also die der Palmitinsäure nächst niedere Säure, welche hier vorliegt, die schon von THOERNER in anderen Pilzen gefunden wurde. Die Säure findet sich in grofsen Mengen in Lactarius piperatus (7,5 % der Trockensubstanz) und wird *Lactarsäure* genannt. Sie ist im Pilze im freien Zustande vorhanden.

Das Piperon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fast festes Harz, das aber bei Handwärme schon rasch erweicht. Mit W., selbst bei Gegenwart von etwas Säure oder Alkali kann es ohne Veränderung erhitzt werden, was merkwürdig ist, wenn man bedenkt, wie leicht der Pilz selbst seinen pfefferartigen Geschmack verliert. Das Piperon enthält keinen Stickstoff und findet sich in Emulsion in der Milch von L. piperatus.

Aus der Milch schlägt A. einen albuminartigen Körper in sehr unreinem Zustande nieder. In dem Filtrat kann durch Bleiessig ein Niederschlag erhalten werden, in dessen Filtrate wiederum Mannit vorhanden ist. Der Bleiniederschlag enthält Bernsteinsäure neben anderen auch anorganischen Salzen.

Giftige Substanzen konnten in dem L. piperatus weder auf chemischem Wege, noch durch physiologische Versuche entdeckt werden. Derselbe kann daher gegessen werden, wenn ihm durch Kochen sein unangenehmer pfefferartiger Geschmack genommen wird. In der That wird er auch in Rufsland häufig gegessen. (AGen. **5**. 385—403.) SACHSSE.

Th. W. Engelmann, *Über Blutfarbstoff als Mittel, um den Gaswechsel von Pflanzen im Licht und Dunkel zu untersuchen.* Wird ein kleines Sprofsstück der bekannten Wasserpflanze Elodea canadensis (Wasserpest) in verd. faulendes Blut gelegt und bei Abschluſs von Sauerstoff direktem Sonnenlichte ausgesetzt, so erscheint bereits nach kurzer Zeit in der Umgebung des Sprosses die arterielle Farbe des Blutes, um im Dunkeln der venösen wieder zu weichen. Vf. verfolgt diesen zuerst von HOPPE-SEYLER gemachten Vers. und zeigt, dafs derselbe unter günstigen Verhältnissen auch mit einer einzigen chlorophyllhaltigen Zelle gelingt. Er zeigt ferner mittels des Mikrospektralphotometers (**89**. I. 712), wie bei Beleuchtung der Zelle statt des dunklen Absorptionsbandes des O-freien Hämoglobins nach und nach die beiden Ränder des O-Hämoglobins auftreten. Der vorhin mitgeteilte Vers. läfst sich auch dazu benutzen, um zu zeigen, dafs die roten Strahlen die gröfste assimilatorische (CO_2 zerlegende) Kraft besitzen. Denn sobald das Spektrum eines SUGG'schen Brenners auf den Algenfaden (Spirogyra) projiziert wurde, trat bei C die arterielle Farbe des Blutes am deutlichsten und frühesten auf. (Overgedruckt uit de Onderz. Physiol. Lab. Utrecht [3.] **11**. 1889; CPh. **89**. 97. 8/6.) PROSKAUER.

F. Marino Zuco, *Über ein höheres Homologes des Cholesterins.* Das äth. Extrakt des sog. *Insektenpulvers*, welches aus den Blüten von *Chrysantemum cinerariaefolium* besteht und gewöhnlich aus Persien oder Dalmatien kommt, enthält aufser viel Farbstoff, freien Fettsäuren und durch alkoh. KOH verseifbaren Fetten ein Paraffin und ein *höheres Homologes des Cholesterins*. Nachdem jenes Extrakt wiederholt mit wss. u. alkoh. KOH-Lsg. behandelt worden ist, liefert dasselbe eine gelbe, kryst. Substanz vom F. 70—100°. Beim Abkühlen der Lsg. durch Schnee und NaCl krystall. ein Prod. aus, welches wiederholt bei niedriger Temperatur umkrystallisiert wurde. Dasselbe ist wl. in A. u. wird daher mit diesem wiederholt ausgekocht, sodann nochmals aus Ä. bei niedriger Temperatur umkrystallisiert. Es resultiert so ein *Paraffin* mit 85% C und 14,95% H, in farblosen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen vom F. 64°. Es ist sll. in Ä., Bzn. u. Chlf., kl. in k. A. leichter l. in h. A. Die Mutter-

lauge von diesem *Kohlenwasserstoff* giebt nach öfterer Abkühlung schliefslich Krystalle, die oberhalb 150° schm. Wird diese äth. Lsg. verdampft, so resultiert eine kryst. M., welche nach dem Kochen mit alkoh. KOH in sehr feinen Nadeln kryst. und ein *höheres Homologes des Cholesterins* vorstellt. Durch mehrstündiges Kochen derselben mit überschüssigem Acetanhydrid und Erkaltenlassen ergiebt sich das *Acetylderivat*, $C_{28}H_{47}O(C_2H_3O)$, in perlmutterglänzenden Blättchen, welche in A. wl., in Ä. leichter l. sind u. bei 223° schm. Durch mehrstündiges Erhitzen dieses Cholesterins mit 4 Tln. Benzoësäure auf 210—240°, Lösen der M. in Ä., Ausschütteln mit wss. KOH und Verdunstenlassen der äth. Lsg. ergiebt sich das *Benzoylderivat*, $C_{28}H_{47}O(C_7H_5O)$, in farblosen Nädelchen vom F. 246° (Zers.). Diese beiden Derivate liefern bei der Verseifung durch alkoh. KOH wieder jenes Cholesterin. Letzteres stellt nunmehr farblose, in Ä., Bzn. und Chlf. sll., in h. A. wl. Nadeln vom F. 83° vor. Die Analyse der Verb. führte zur Formel $C_{28}H_{48}O$. Der Körper zeigt alle Rkk. des gewöhnlichen Cholesterins, von welchem er ein höheres Homologes ist. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 527—29. [7/4.*]; Gz. **19**. 209—12. 12/5. Rom, Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

H. Weiske, *Gehen event. im Futter des Milchviehes enthaltene flüchtige Fettsäuren in die Milch über?* Nach den Verss., welche Vf. angestellt hatte, geht von den im Futter vorhandenen Fettsäuren nichts in die Milch über. Er gab einer Ziege täglich mit gutem Wiesenheu und Klee 1 g Buttersäure in drei Portionen mit je 250 ccm W. verd. in den Magen. Die Milch war von normalem Geruche und Geschmacke und frei von Buttersäure. Dieser Übergang findet so lange nicht statt, als die Säuremengen nicht grofs sind, und durch dieselben Verdauungsstörungen nicht verursacht werden. (Molk.-Z. **2**. 483; VNa. **3**. 347—48.) PROSKAUER.

Muneo Kumagawa, *Vergleichende Untersuchungen mit gemischter und rein vegetabilischer Kost mit Berücksichtigung des Eiweifsbedarfes.* Bekanntlich hat v. VOIT für die Ernährung des Menschen den Satz aufgestellt, dafs ein mittlerer kräftiger Arbeiter pro Tag die Zufuhr von 118 g Eiweifs, 56 g Fett und 500 g Kohlehydraten nötig hat, um seinen Körper im leistungsfähigen Zustande zu erhalten. Indes geht aus den vielfachen hierüber angestellten Unterss. jedenfalls so viel hervor, dafs die Angaben von VOIT über die notwendige Eiweifsmenge in der Nahrung, sowie über den Zusammenhang zwischen Eiweifszers. und körperlicher Leistungsfähigkeit sich noch keineswegs auf sicher nachgewiesene Grundlagen stützen. Vor einigen Jahren hat M. RUBNER gezeigt, dafs die Ernährungslehre in einem viel innigeren und leichter verständlichen Zusammenhange zur Wärme-, bez. Kräftelehre steht, wonach sich vermuten läfst, dafs die Erhaltung des Stoffbestandes im Organismus, worauf die Aufgabe der Ernährung hauptsächlich hinausläuft, im wesentlichen nur darauf beruht, entsprechend der Gesamtzers. im Organismus genügende Mengen Calorien mit der Nahrung zuzuführen, und dafs es bis auf eine ganz geringe Eiweifsmenge beinahe gleichgültig ist, in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Nahrungsstoffe aufgenommen werden. Wegen der allgemeinen Wichtigkeit dieses Gegenstandes hat Vf. vergleichende Unterss. an ein und demselben Individuum bei genügender Zufuhr von Calorien, jedoch mit wechselnder Eiweifsmenge in der Nahrung angestellt.

Bei dem ersten Versuche war der Hauptzweck darauf gerichtet, möglichst genau festzustellen, wie viel Eiweifs durchschnittlich in der täglichen Kost des Vf.'s enthalten ist, welcher sich über 3 Jahre lang auf europäische Weise ernährt, und in dieser Zeit an Körpergewicht weder zu-, noch abgenommen hat. Es wurde festgestellt, dafs Vf. bei 48 kg Körpergewicht pro Tag durchschnittlich 70,38 g Eiweifs aufnimmt, und dafs dieselben mit anderen Nahrungsmitteln ausreichen, den Eiweifsbestand seines Körpers zu erhalten. Rechnet man diese Eiweifsmenge für einen Mann von 65 kg um, so ergeben sich 95,3 g Eiweifs, also eine Gröfse, die mit den Untersuchungsresultaten anderer Forscher etwa übereinstimmt, welche alle niedrigere

Eiweifsmengen in der Kost des Menschen gefunden haben, als die von VOIT für seinen mittleren Arbeiter geforderte.

Bei dem zweiten Versuch ernährte sich Vf. mit japanischer Kost, welche wesentlich aus Reis, Rindfleisch, Hechtfleisch, Eiern und verschiedenen Zuthaten bestand. Während dieser Zeit wurden zur Erhaltung des Stoffbestandes des Vf.'s pro Tag verbraucht:

313,015	Cal.	aus	76,345 g	Eiweifs	oder	13,7 %	aus Eiweifs
1924,495	„	„	469,389 g	Kohlehydraten	„	84,5 „	„ Kohlehydr.
40,139	„	„	4,316 g	Fett	„	1,8 „	„ Fett
2277,649							

Die letzte Kolumne giebt an, wieviel % von den Gesamtcalorien von Eiweifs etc. geliefert wurden. Jene Anzahl von Calorien drückt jedoch keineswegs das Minimum des Stoffverbrauchs oder Nahrungsbedürfnisses des Vf.'s, sondern vielmehr ein Übermafs aus. Es erschien daher dem Vf. wünschenswert, festzustellen, wie grofs sein notwendiger Stoffverbrauch oder das Minimum des Nahrungsbedarfes eigentlich ist.

Hierzu diente ein dritter Versuch, bei welchem dieselbe Lebensweise wie bei dem vorigen eingehalten wurde. Aufgenommen wurden 58,002 g Eiweifs, 441,668 g Kohlehydrate und 2,403 g Fett. Von diesen wurden die untenstehenden Mengen ausgenutzt, welche die daneben stehenden Calorien lieferten. Die 2,403 g Fett hat Vf. bei dieser Rechnung wie bei den folgenden absichtlich vernachlässigt.

191,630	Calorien	aus	46,739 g	Eiweifs
1714,317	„	„	418,126 g	Kohlehydraten
1905,447	Calorien.			

Indes liefs sich bei diesem Versuche nicht sicher entscheiden, ob die Zufuhr von 1905,95 Cal. zur Erhaltung des stofflichen Bestandes ausreichend war. Die Beantwortung dieser Frage wurde erst durch die folgenden Versuche mit rein vegetabilischer Kost ermöglicht.

Bei dem ersten derselben beschränkte Vf. die Zufuhr der Nahrungsmittel und bezweckte damit, die offen gelassene Frage zu beantworten, ob ca. 2000 Calorien mit der Nahrung absolut unzureichend sind, um den Stoffbestand des Körpers zu erhalten. Bei dem zweiten Versuche wurde so viel Nahrung aufgenommen, wie sie der Neigung entsprach.

Während des ersten Vers. wurden produziert (mit Vernachlässigung des Fettes):

138,71	Calorien	aus	33,83 g	Eiweifs
1801,58	„	„	439,41 g	Kohlehydraten
1940,29	Calorien.			

Hierbei zeigte sich indes mit Bestimmtheit, dafs 1940 Cal. mit der Nahrung noch ungenügend sind, um die Stoffzers. des Körpers vollkommen zu verhüten. Es beweist dies jedoch nur den Mangel an Nahrung überhaupt, nicht aber den des Eiweifses gleichzeitig.

Bei dem zweiten Vers. mit ausschliefslich vegetabilischer Kost wurden täglich aufgenommen 54,706 g Eiweifs, 2,52 g Fett und 569,832 g Kohlehydrate. Es stellte sich dabei das unerwartete Resultat heraus, dafs bei dieser Zufuhr von Eiweifs, aber bei gleichzeitiger Zufuhr genügender Cal. in Form von Kohlehydraten, ein Ansatz von 4,0 g Eiweifs pro Tag in dem Körper stattgefunden hatte. Der Vers. dauerte 9 Tage lang, in welchen der Eiweifsansatz unverändert fortbestand, so dafs derselbe im ganzen ca. 37 g betrug. Die von der angegebenen Nahrung wirklich zur Ausnutzung gelangten Mengen, sowie die daraus sich ergebenden Cal. (mit Vernachlässigung des Fettes) zeigen folgende Zahlen:

155 Calorien aus 37,8 g Eiweifs oder 6,3 %
2323 „ „ 566,7 g Kohlehydraten „ 93,7 %
2478 Calorien.

Die Hauptresultate der Unters. lassen sich in folgende Sätze zusammenfa
1. Die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung, dafs die Zufuhr genüge
Menge Cal. in der Nahrung allein mafsgebend ist, um den Stoffbestand des Org
mus zu erhalten, und dafs es bis auf eine geringe Eiweifsmenge ganz gleichgültig
in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Nahrungsstoffe aufgenommen wer
ist durch experimentelle Unters. bestätigt worden. 2. Es ist möglich, dafs ein erw
sener Mann mit einer Kost, deren Gehalt an auszunutzendem Eiweifs geringer
als der Verbrauch beim Hunger, sich nicht nur ins N-Gleichgewicht setzt, son
unter Umständen sogar Eiweifs im Körper ansetzen kann, wenn nur der Bedarf
Cal. durch genügende Aufnahme von Fett oder Kohlehydraten gedeckt wird. (V
116. 370—431. 1/6.) SACHSS

G. Klemperer, *Über den Eiweifsbedarf in gesunden und einigen krankha
Zuständen.* Vf. erörtert die VOIT'sche Lehre, dafs zur Erhaltung des Körpereiwe
eine Menge Eiweifs zugeführt werden müsse, welche die von demselben Organis
im Hunger zers. Eiweifsmenge bedeutend übertrifft, und führt eine Menge Beob
tungen aus der Litteratur an (s. o.), welche gegen diese Lehre zu sprechen schei
Vf. teilt nun einige Verss. mit, bei welchen zwei gesunden Männern von 20
28 Jahren folgende Nahrung gegeben wurde:

Eiweifs	Fett	Kohlehydrat
30,65 g	262 g	406 g.

Der Vers. dauerte 8 Tage. Während dieser Zeit wurden im Kote 10,05 g Stic
stoff ausgeschieden. Da mit dem Eiweifs 39,23 g N in den Körper gelangten,
betrug also die tägliche N-Einnahme 3,65 g. Die tägliche N-Ausgabe durch den U
war in Grammen:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
11,68	5,6	5,54	4,2	4,06	3,5	3,4	3,12.

Es hat also in den drei letzten Tagen ein Ansatz von Eiweifs stattgefunden. Di
Versuchsperson nahm in den ersten 6 Tagen 2 Pfund ab, in den letzten 3 Tage
1½ Pfund zu.

Bei dem zweiten Vers. betrug die tägliche N-Einnahme 3,88 g, die tägliche Au
gabe durch den Urin war:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
6,6	5,6	3,9	3,4	3,8	3,1	2,9	2,5.

Es hat also in den letzten 5 Tagen Eiweifsansatz stattgefunden. Die Versuch
person hat in den ersten 4 Tagen 2½ Pfund abgenommen, von da an 2 Pfund zu
genommen.

Durch diese Verss. betrachtet es Vf. als festgestellt, dafs mit sehr kleinen Eiweifs
mengen bei reichlicher N-freier Kost das N-Gleichgewicht herzustellen ist.

Vf. wendet sich weiter zu der Frage, ob in Fällen krankhaft gesteigerten Eiweifs
zerfalles die N-losen Stoffe in demselben Mafse für das Eiweifs eintreten können.
Verhältnismäfsig leicht zu übersehen sind die Verhältnisse bei der Dyspnoe. Vf. hat
nach Art von A. FRÄNKEL an tracheotomierten Hunden Erstickungsverss. angestellt,
welche die N-Ausscheidungen bis auf das Doppelte steigerten. Schon in den FRÄNKEL'
schen Verss. zeigte sich, dafs bei gemischter Kost der Eiweifszerfall nicht so hoch
gradig ansteigt, wie bei Inanition. Vf. konnte zeigen, dafs bei reichen Fettgaben der
N-Umsatz nur äufserst wenig oder nicht ansteigt. Auch bei fieberhaften Prozessen, bei

Anämien und Leukämien, Carcinom, Phtisis pulmonum und Carcinom beobachtete Vf. eine Verringerung des Eiweifszerfalles durch viel Fett. (DBR. 1889. 361—65; Berliner Phys. Ges. [29/3.*].) SACHSSE.

E. F. Ladd, *Künstliche u. tierische Verdauung.* Die mit Getreide, Soja hispida, Orchardgras-Heu und Getreidemehl angestellten Versuche ergaben, dafs zwar bei der Verdauung mit Pepsin immer eine etwas gröfsere Verdaulichkeit erhalten wurde, als bei tierischer Verdauung, dafs aber die Unterschiede nicht sehr grofs waren, so dafs die künstliche Verdauung ein Mittel liefert, die Verdaulichkeit der Albuminoïde der Futterstoffe und somit dieser selbst zu bestimmen. Die Verdaulichkeitskoeffizienten, wie sie aus der tierischen Verdauung berechnet werden, sind etwas zu niedrig, weil Gallenprodd., Schleim etc., die in den Fäces enthalten sind, die Ergebnisse beeinflussen. Die gewöhnlich angenommene Verdaulichkeit der Albuminoïde des Getreidemehls ist höher, als Vf. in seinen an Wiederkäuern angestellten Versuchen fand. Die Annahme STUTZER's, dass ein Teil der Eiweifskörper der Futterstoffe gänzlich unverdauliches Nuclein sei, ist in dieser Allgemeinheit wenigstens falsch; denn Vf. fand, dafs bei wiederholter Behandlung des unverdaut gebliebenen Restes der Pepsinverdauung mit frischer Lsg. ein gewisser Prozentsatz davon gelöst wurde, und dafs auch von dem hierbei bleibenden Rest wieder ein Teil bei einem dritten Versuch in Lösung geht. Es ist aber wahrscheinlich, dafs in vielen Futterstoffen das gesamte Eiweifs in verdaulicher Form vorhanden ist. Auch fand Vf., dafs bei Behandlung der Fäces mit Pepsinlsg. ein Teil des von dem Tiere ungelöst gelassenen Eiweifs in Lsg. geht, und glaubt, dafs aus diesem Grunde die von STUTZER für die tierische Verdauung gefundenen Zahlen zu hoch seien. (AmCh. **11**. 169—72; New-York, Laboratorium der landw. Versuchsstation.) BODLÄNDER.

W. P. Mason, *Verhängnisvolle Vergiftung durch Kohlenoxyd.* In Troy (N.-Y.) war infolge eines unterirdischen Rohrbruches in einer Hauptstrafse im Winter 1887 eine Menge von Heizgas (Fuelgas) unter dem gefrorenen Boden hinweg in ein Haus gedrungen und hatte daselbst den Tod, resp. schwere Erkrankungen mehrerer Bewohner veranlafst. Das Heizgas hatte folgende Zus.: 5 Vol.% CO_2, 0,5 O, 37,5 CO, 9 CH_4, 48 H u. 7,1 Vol.% N. Das Gas ist fast geruchlos. (JAm. **10**. 176—78. [1/12. 88.] Rensselaer polyt. Inst.) PROSKAUER.

M. Stadthagen, *Über das Harngift.* Von der dem Harn zukommenden Giftwirk. sind ca. 85% auf Rechnung der Salze, besonders der Kalisalze, 15% auf Rechnung organischer Verbb. zu setzen. Vf. hat spez. organ. Gifte nicht zu isolieren vermocht. Von den Basen wurden aufser Kreatinin, das erst, wenn die Nieren vorher entfernt sind, erheblich giftig wirkt, nur noch NH_3 und Spuren von Trimethylamin gefunden. Das höchst giftige Xanthokreatinin (GAUTIER) kommt im Harn nicht vor; was MONARI dafür gehalten, ist nach des Vf's. Analysen Kreatininchlorzink gewesen. Von komplexeren Verbb., aus deren Zerfall das Trimethylamin hervorgegangen sein könnte, ist das Neuridin ungiftig, und Cholin und Neurin im Harn nicht vorhanden. Der Harnstoff kann als das organische Gift des Harns nicht betrachtet werden, denn er ist, wenn auch nicht ganz unschädlich, doch kein schweres Gift. Die Harnsäure, die Xanthinkörper sind in so geringen Dosen, wie sie in der für eine Giftwirk. ausreichenden Menge Harns (50 g töten 1 kg Tier) enthalten sind, gewifs unschädlich. Vf. glaubt, dafs die hauptsächlichsten toxischen Wirkk. des Harns sich auch ohne Annahme noch ungekannter Gifte erklären lassen: der Tod der Tiere ist wenigstens aus den bekannten Harnbestandteilen genügend zu erklären, er ist zum gröfsten Teil von dem Gehalte an Kalisalzen abhängig. (Z. klin. Med. **15**. 5—6; CPh. **89**. 93—94. Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) PROSKAUER.

Th. Weyl, *Vergiftungen durch Baumwolle, die mit chromsaurem Blei gefärbt ist.* CARRY (Lyon méd. **57**. 77) machte eine Mitteilung über eine Reihe von

Vergiftungsfällen bei Garnhasplerinnen, welche alle durch das Abhaspeln einer A zahl gelber oder orange gefärbter Garne hervorgerufen waren. Die mitgeteilten Sy tome deuteten auf Bleivergiftung hin, aber die Analysen von POUCHOT ergaben, d die fraglichen Garne mit Martiusgelb, Poirriergelb gefärbt waren und kein Blei e hielten. Vf. erhielt von CARRY Proben dieser verdächtigen Garne zugesandt fand darin, entgegen von POUCHOT, chromsaures Blei. In 8,66% Asche des ein Garnes waren 95,3% $PbCrO_4$, eine andere Probe enthielt 7,56% Asche mit 77,4 $PbCrO_4$, eine dritte Probe 7,32% Asche, die vollkommen aus $PbCrO_4$ bestand. M hin sind die von CARRY beobachteten Fälle in der That Bleivergiftungen gewesen.

Vf. hat auch in einem zum Nähen von Koffern etc. in einer Sattlerwerkst benutzten Zwirn die 21,3% betragende Asche aus $PbCrO_4$ bestehend gefunden. (Z 6. 369—72. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Franz Tuczek, *Schwere Antipyrinvergiftung bei einem Kinde (Antipyrinepilepsie)* Vf. schildert den Krankheitsverlauf bei einem vierjährigen Knaben, der täglich 1,2 Antipyrin in je drei Dosen pro Tag genommen hatte und in einen Zustand von Som nolenz, der in tiefen Sopor überging, verfiel. Bemerkenswert war die während d Verlaufes der Erkrankung beobachtete Acetonurie. (DMW. **15**. 373—75. 29/4. Marburg.) PROSKAUER.

V. Cavello u. **G. Caruso-Pecoraro**, *Über die diuretischen Eigenschaften des Caffeïns in Verbindung mit hypnotischen Mitteln.* In Übereinstimmung mit den Resultaten der von SCHRÖDER bei Kaninchen u. Hunden angestellten Verss. fanden die Vff., daſs bei gesunden Menschen und bei einigen Rekonvaleszenten der Gebrauch von *Caffeïn* neben Paraldehyd oder Chloralhydrat die Harnabsonderung stark vermehrt. Bei Herzkranken werden auſserdem die Funktionen des Herzens und der Gefäſse wieder geregelt. Bei der Behandlung von Herzfehlern raten die Vff., neben Caffeïn *Paraldehyd*, niemals aber Chloralhydrat zu verabreichen. (ACF. **9**. 255—56. April.) BORNTRÄGER.

A. Stift, *Über einige Eigenschaften des Saccharins.* BERTHELOT hat angegeben, daſs Hunde, Katzen u. Wespen das Saccharin nicht nehmen, ebenso hat LIEBREICH mitgeteilt, daſs Bienen und Hunde mit unbedingter Sicherheit saccharinhaltige von saccharinfreier Nahrung unterscheiden. Wie Vf. als Nachtrag zu seiner früheren Mitteilung (**89**. I. 606) mitteilt, sind diese Beobachtungen vollkommen richtig. Zwei Hunde, welchen Saccharin auf dem Finger gereicht wurde, waren weder durch Drohungen, noch durch Liebkosungen zu bewegen, denselben abzulecken, und gaben mit Saccharin verstüfstes W., welches ihnen in den Schlund geschüttet worden war, augenblicklich wieder von sich. Drei Katzen wurde zu ihrem Futter, welches sie nur einmal des Tages bekamen, eine sehr geringe Menge von Saccharin zugemischt. Das Futter wurde von den Tieren nicht berührt, trotzdem dieselben deutlich Hunger verrieten. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde denselben Katzen saccharinfreie Nahrung angeboten, die sofort gefressen wurde, nachdem sie einige Zeit beschnüffelt war. (ÖU. **18**. 191. 17/5.) SACHSSE.

De Beurmann, *Antiseptischer Wert des Jodoforms.* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der bisherigen Veröffentlichungen über das Verhalten des Jodoforms, Bakterien gegenüber, und den Wert dieser Verb. als Antiseptikum; Unterss. hat Vf. selbst nicht angestellt. Die Schlüsse, zu welchen derselbe aus der kritischen Behandlung der über diese Materie vorliegenden Litteraturangaben gelangt, hat er dahin zusammengefaſst, daſs alle Experimentatoren dem Jodoform eine schwache Einwirkung auf mehrere Mikroorganismen einräumen, besonders auf Milzbrand- und Cholerabacillen, mit welchen letzteren es gar nicht in Kontakt zu gelangen braucht, sondern die Wirkung macht sich schon aus einer gewissen Entfernung bemerkbar. Dies dürfte für die therapeutische Verwendung beachtenswert sein. (JPCh. [5.] **19**. 475—84. 526—33. Mai und Juni. Lourcine.) PROSKAUER.

G. Bufalini, *Das Chinojodin bei der Behandlung des Asthmas.* Das *Chinojodin*, das Additionsprod., $C_9H_7N.JCl$, von Chinolin u. Chlorjod, zerlegt sich unter Einw. des Magensaftes noch leichter, als mit W. unter Abscheidung von Jod. Die Verb. hat eine stark antiseptische u. antithermische Wirkung, welche letztere namentlich bei hektischem Fieber hervortritt. Sie bessert nicht wahrhaft den Verlauf der Lungentuberkulose, während sie aber auf den allgemeinen Zustand des Kranken fast immer günstig einwirkt. Andererseits hebt der Körper die Atembeschwerung auf. (ACF. **9**. 258—60. April [1/3.]. Siena, Therapeut. Klinik.) BORNTRÄGER.

O. Minkowski, *Über die Gärungen im Magen.* In erster Linie scheint es die HCl und das Pepsin zu sein, welche die Gärungsvorgänge im Magen verhindern. Eine Gärung im Magen erkennt man am besten durch die mikroskopische Unters. des Mageninhaltes auf Mikroorganismen, schwierig dagegen ist der Nachweis von Gärungsprodd., namentlich Gärungsmilchsäure. Das Auffinden reichlicher Mengen von Sprofs- und Spaltpilzen auf der Höhe der Verdauung oder längere Zeit nach der Nahrungsaufnahme läfst sicher einen krankhaften Gärungsprozefs im Magen annehmen. Handelt es sich um ein Hindernis der Entleerung des Magens, so beobachtet man die schwersten Gärungsvorgänge und findet dann mikroskopisch meist Sarcine, welche aber nur einen Schluſs auf Stagnation des Mageninhaltes, nicht aber auf die Art der Gärungen gestattet. Was letztere betrifft, so handelt es sich entweder um Hefegärung (A. und CO_2) oder um bacilläre Gärung (Milch-, Buttersäure etc.) oder schliefslich um wahre Fäulnis. Erstere Gärung beobachtet man meist bei circumscripten Erkrankungen in der Nähe des Pylorus, während die übrige Magenschleimhaut normal secerniert. Bei der bacillären Gärung handelt es sich um mehr ausgebreitete Erkrankungen. HCl ist hier entweder gar nicht oder nur in Spuren nachzuweisen. Die eigentliche Fäulnis tritt nur selten bei ausgedehnten und stark ulcerierten Carcinomen auf. In allen diesen Fällen sind die Gärungen erst sekundärer Natur, während die mechanische Insuffiziens des Magens das primäre Moment ist. Es bilden sich dabei abnorme Säuren und grofse Gasmengen, es entstehen und werden toxische Substanzen (Coma Dyspepticum) resorbiert, ferner kann die einmal eingetretene Gärung eine Neutralisation der noch gebildeten HCl herbeiführen und auf solche Weise den Zustand noch erheblich verschlimmern. (Mitt. d. med. Klin. z. Königsb. 1888. 148; Cm. **27**. 361—63. 18/5.) PROSKAUER.

E. Livierato, *Über die Schwankungen der beim Diabetiker ausgeschiedenen Kohlensäure bei wechselnder Diät und medikamentöser Behandlung.* Bei gemischter Kost schieden drei hochgradige Diabetiker 451—687 g Zucker pro Tag aus und nur 14—21 g CO_2. War die Kost kohlehydratfrei, so liefs die Zuckerausscheidung beträchtlich (bis auf 168 g) ab, die CO_2-Ausscheidung nahm nur wenig zu. Ausschliefsliche Fleischkost liefs zwar den Zucker ab-, die CO_2 zunehmen, wurde aber schlecht vertragen. Am zweckmäfsigsten zeigte sich die gemischte Kost (Fleisch, Milch, Käse, Eier etc.), verbunden mit Verabreichung von 8—12 g Natriumdicarbonat pro Tag. Hierbei nahm die Zuckerausscheidung ab, die CO_2 zu. Darreichung von 3 g Milchsäure pro Tag neben gemischter Kost steigerte zwar die CO_2-Ausscheidung, ohne aber die Zuckerausscheidung herabzusetzen. Abgesehen von den Milchsäuretagen stand in der Regel die Menge der ausgehauchten CO_2 im umgekehrten Verhältnisse zur Harnzuckerausscheidung. (APth. **25**. 161; Cm. **27**. 402—3. 1/6.) PROSKAUER.

De Renzi, *Heilung der Lungentuberkulose.* Vf. stellte Verss. an mit *Jodoform, Jod, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Nitrosedämpfen, Ozon, Alkalicarbonaten, Fuchsin, Naphtalin* u. *Naphtol.* Die beste Wirkung zeigte Jodoform bei innerlichem Gebrauche von 0,1—0,2 g pro Tag in 2—4 Dosen. Es wurde in Form von Inhalationen als 4%ige Lsg. in Terpentinöl angewandt. Das Jod wurde als Dampf oder in alkoh. Lsg. beigebracht. Es wirkte, wie das Jodoform, spezieller bei Unterleibs-

tuberkulose. Einigen günstigen Einfluſs übten Inhalationen von SO_2 u. H_2S auf d Ernährung aus, während Nitrosedämpfe, Ozon, Fuchsin u. CO_2 (bei Einführung du das Rectum) wirkungslos blieben. Naphtalin und Naphtol erwiesen sich bei I atmung oder innerlichem Gebrauche bisweilen heilkräftiger als Jodoform: Die Alk carbonate befördern die Verdauung u. daher auch die Ernährung. Aufserdem erhö sie die Alkalinität des Blutes, welche nach dem Vf. bei Schwindsüchtigen vermin ist. (ACF. **9**. 267. April.) BORNTRÄGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Die Verunreinigung von Wasser durch B* Bei der Aufnahme von Blei aus Bleiröhren verschiedenen Durchmessers durch durc strömendes Wasser kommt aufser der Oberfläche der Röhren und deren Verhält zum Inhalt auch noch der Umstand in Betracht, dafs in engeren Röhren das W. ei gröfsere innere Reibung erfährt und deshalb, wie Vf. meint, mehr von dem Blei wi lösen können als in weiteren Röhren. (ChN. **59**. 256.) BODLÄNDER.

T. L. Phipson, *Über die Gegenwart von Zinn in gewissen Arten von Zuck ein Mittel zu seiner Entdeckung und den wahrscheinlichen Einfluſs dieser Subst auf die öffentliche Gesundheit.* Eine Dame, die den sogenannten Demerara-(Colonia Zucker in ihrem Haushalt verwandte, hatte heftige kolikartige Diarrhöe bei dess Genufs bekommen, die sofort ausblieb, als der Gebrauch dieses Zuckers ausgese wurde. Auch die Dienerschaft der Dame hatte sich gegen den Genufs des Zucke geträubt, wiewohl er von sehr angenehmem aromatischen Geruch und sehr süfse Geschmack ist; die Farbe ist goldgelb. Bei der Untersuchung auf Metalle, die ve genommen wurde, indem eine gröfsere Menge des Zuckers in W. gelöst, ohne F tration mit HCl und HS_2 versetzt u. dann mindestens 48 Stunden im verschlossen Gefäfs stehen gelassen wurde, ergab sich ein relativ reichlicher Nd. von Schwefelzi der einer Menge von 0,04 % Zinnoxyd entsprach. Aufser dem Zinn war von fremd Substanzen nur noch etwas Glukose und 2,7 % einer aus Kalk, Eisenoxyd und Ka phosphat bestehenden Asche in dem Zucker vorhanden. Vf. hatte selbst früher a gegeben, dafs ein sehr kleiner Zusatz von Zinnchlorid, der vielfach angewandt wi um dem Zucker eine goldgelbe Farbe zu geben, nicht schädlich sei, kann aber die Ansicht nicht mehr für die, wie es scheint, jetzt ausgiebigere Verwendung von Zin chlorid aufrecht erhalten, zumal nach den Untersuchungen von UNGAR u. BODLÄND (**83**. 810 und **87**. 644) bewiesen ist, dafs durch die Aufnahme von Zinn in den Org nismus nicht nur akute, sondern bei fortgesetzter Einführung kleiner Mengen ch nische Vergiftungen, die selbst zum Tode führen, bewirkt werden. Bei der grofs Verwendung des Zuckers ist die Gefahr vorhanden, dafs durch Aufspeicherung au kleiner, täglich mit demselben aufgenommener Mengen Zinn eine ernstliche Gesun heitsstörung bewirkt werde, und Vf. hält es deshalb für ratsam, bei Zuckerunte suchungen, die im hygienischen Interesse vorgenommen werden, auf die Ggw. vo Zinn besonders zu prüfen. (ChN. **59**. 255—56.) BODLÄNDER.

Meder, *Entwickelungsgang und Beschreibung der Wasserleitung in Altenkirchen (Westerwald).* Die Abhandlung schildert die Versorgung von Altenkirchen mit Quell wasser, die daselbst in Betrieb gesetzten Einrichtungen und die Zus. des W. (CGp **8**. 137. 55.) PROSKAUER.

J. Breuig, *Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel im August und September 1887.* Vf. hat die Brunnen, welche zur Versorgung der Stadt mit Trinkwasser dienen, bakteriologisch untersucht, und zwar auf die darin befindlichen Bakterienarten. Die Kieler W. enthalten konstant nur zehn bis zwölf bestimmte Arten von Bakterien, während das ebenfalls zur Versorgung benutzte W.

des Vollrathsbaches selbst nach der Filtration durch Koks sehr viele verschiedene und häufig wechselnde Arten Bakterien enthält. Durch das Hinzutreten dieses W. zum Brunnenwasser innerhalb der Leitung der Stadt wird auch die Artenzahl bis auf 25—30 erhöht, abgesehen von der Zunahme der in 1 ccm enthaltenen Bakterienzahl. Im ganzen beschreibt Vf. 70 Bakterienarten bezüglich ihres Wachstums und Verhaltens gegen die üblichen Nährmedien. (Diss. Kiel; VNa. **3**. 437—38.) PROSKAUER.

J. Adametz, *Die Ursachen der verschiedenen Beschaffenheit des Mehlkörpers der Gersten.* Innerhalb einer Sorte enthalten die mehlreichen Körner stets am wenigsten N-Substanzen, denn je voller das Korn, desto geringer der N-Gehalt. Zugleich steigert sich das Volumgew., und ist die spezifisch schwerste Gerste die N-ärmste. Ebenso verringert sich der N-Gehalt mit dem Steigen des absoluten Gewichtes. (ABH. **28**. 2182; VNa. **3**. 420.) PROSKAUER.

Schweissinger, *Bleivergiftung von Kühen.* Diese Vergiftungen wurden dadurch herbeigeführt, daſs die Kühe an eisernen Gerätschaften leckten, welche mit Mennige bestrichen waren. Fünf Kühe starben, und in ihren Eingeweiden fanden sich reichliche Mengen Blei, aus denen berechnet werden konnte, daſs jede Kuh ca. 12—15 g Mennige geleckt hatte. (PCH. **30**. 355. Dresden. Öffentl. Laborat.) PROSKAUER.

H. Lässig, *Die Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Milch und der Handel mit bakterienfreier Milch.* Vf. zählt verschiedene Fälle auf, in welchen Scharlach- u. Typhusepidemien auf den Genuſs von Milch zurückzuführen waren. Daher ist es Pflicht der Molkereien, die Sterilisierung der Milch im groſsen auszuführen u. nur noch sterilisierte Milch in den Handel zu bringen. (Molker.-Z. **2**. 469. 481; VNa. **3**. 350.) PROSKAUER.

J. Emerson Reynolds, *Über Thiocamf, ein neues Desinfektionsmittel.* Die Basis dieses neuen Mittels ist eine Fl., welche entsteht, wenn man Schwefeldioxyd in Berührung mit Campher gebracht hat. Letzterer verflüssigt die schweflige Säure, ohne daſs ein Druck anzuwenden wäre. In dieser Fl. l. man einige bekannte Gifte für Bakterien, doch will Vf. hier nicht in Einzelheiten eingehen, weil das Patent noch nicht publiziert worden ist. Thiocamf besitzt die merkwürdige Eigenschaft, daſs es ohne Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur in einfach verschlossener Flasche aufbewahrt werden kann, während es, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, die Entwickelung enormer Mengen von SO_2, beladen mit anderen desinfizierenden Gasen, bewirkt. Diese Gase u. Dämpfe füllen den Raum eines gut verschlossenen Zimmers und müssen daher alles erreichen, sobald hinreichende Zeit gegeben wird. Der Inhalt einer kleinen sechs Unzenflasche kann über 20 000 ccm SO_2 geben, wenn man ihn in dünner Schicht ausgieſst. Eine Unze Thiocamf mit einem Quart W. geschüttelt, giebt ein starkes Desinfektionsmittel zum Besprengen von Gegenständen, während eine noch verdünntere Lsg. (1 Unze auf 1 Gallone W.) zum Einweichen von Kleidern benutzt werden kann, die mit infizierten Personen in Berührung gewesen sind. Der Rückstand von Thiocamf hat einen angenehmen aromatischen Geruch. (ChN. **59**. 291—92. 21/6.) SACHSSE.

C. Luedecke, *Prüfung von de Laval's Handseparator mit horizontaler Trommel.* Nach früheren Verss. STRECKER's entrahmte diese Maschine pro Stunde etwa 128 l Vollmilch von 30° C., wobei der Aufrahmungsgrad im Mittel etwa 93% betrug. Ein mittelstarker Arbeiter konnte das Drehen der Kurbel kaum eine Stunde aushalten. Es sind nun in der neuesten Zeit an diesem Separator einige Verbesserungen angebracht, welche den Kraftverbrauch wesentlich vermindern sollen. Bei der Prüfung dieser Maschine wurde eine Aufrahmung von 92% erzielt, und die Milchmenge, die pro Stunde durch die Trommel floſs, war 145 l. Ein mittelstarker Arbeiter, der im Kurbeldrehen nicht besonders eingeübt war, konnte die Maschine eine Stunde lang gut im Betriebe erhalten. Die jetzige Konstruktion bedeutet daher gegen früher, was

den Kraftverbrauch betrifft, einen nicht unerheblichen Fortschritt, während die Leistungsfähigkeit dieselbe geblieben ist. (JLw. **37**. 36—37.) SACHSSE.

Schweissinger, *Verdorbenes Schmalz.* Vf. untersuchte ein Schmalz, welches gelbe und grüne Streifen zeigte, einen Gehalt von 95,36% Fett gab und mit Stärke versetzt war. Die Waare war aufserdem mit Bakterien und Pilzfäden durchsetzt. (PCH. **30**. 356. Dresden. Öffentl. Lab.) PROSKAUER.

Poincarré u. **Macé**, *Über die Gegenwart lebender Keime in Nahrungskonserven.* Vff. haben konstatiert, dafs selbst die vollkommen intakt erscheinenden Konserven tierischer und vegetabilischer Nahrungsmittel eine Menge von Bakterien enthalten. Die zur Konservierung angewandten Mittel reichen nicht aus, um die Mikroorganismen zu töten. (RH. **89**. 20/2; JPCh. [5.] **19**. 536—39. 1/6.) PROSKAUER.

E. Fricke, *Ein neuer Kunstkaffee.* Die Analyse eines solchen ergab, auf Trockensubstanz berechnet:

Rohproteïn	17,90	Caffeïn	0,94
Fett	2,03	Zucker	1,99
Asche	2,27	Sonst. stickstoffr. Extraktstoffe	64,04
Holzfaser	10,83	In W. l.	24,85

Der mikr. Befund, nach dem Auskochen mit HNO_3 und KOH, hauptsächlich Bestandteile von Lupinensamen neben Oberhautzellen und Härchen von Getreide. Die Stärke war in ursprünglicher Form nicht mehr zu erkennen, das Coffeïn als solches zugesetzt. Letzteres erhöht das Aroma, also auch den Wert des Prodd. nicht, die Lupinen sind, selbst wenn entbittert, noch als gesundheitsschädlich zu bezeichnen. (ZAng. 1889. 310—11. 1/6.) FRIEDHEIM.

Charles E. Cassal, *Über Nahrungsmittelfälschungen in England.* Unter 44 Milchproben waren elf gefälscht, acht von minderer Qualität und drei normal; zwei Proben Butter (unter 18) waren mit fremden Fetten verfälscht; Schweinefett enthielt einmal Membransubstanzen und Gelatine, ein anderes Mal viel Talg, und eine andere Probe enthielt 20% Cotonöl und 1,5% W. Weifser Pfeffer war mit 25% Mehl versetzt und enthielt grofse Mengen Asche; ein schwarzer Pfeffer ergab 7,5% Mineralstoffe mit 3% Kieselsäure und Sand. Rum erwies sich sehr reich an W. (RFa. **2**. 183—84. 15/6. London. Kensington.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Bodde, *Unterscheidung des Resorcins von Carbol- und Salicylsäure.* Man fügt einige Tropfen einer Lsg. von Natriumhypochlorit zu der wss. oder alkoh. Lsg. der Säuren; ist nur $^1/_{10\,000}$ Resorcin in der Lsg. vorhanden, so entsteht eine violette, schnell in gelb und beim Erwärmen in dunkelbraun übergehende Färbung, während reine Carbol- oder Salicylsäure die Rk. nicht zeigt, sondern beim Erwärmen höchstens schwach gelb wird. — Fügt man erst etwas NH_3 und nachher die Hypochloritlösung zu, so entsteht bei Ggw. von Resorcin eine violettrote Färbung, die sich beim Kochen in grün verwandelt; Salicylsäure, Benzolsäure oder Antifebrin zeigen keine Färbung, wohl aber nimmt Carbolsäure dabei eine blaugrüne Farbe an. (NedPh. 1889. Mai; Anl. **8**. 115.) BODLÄNDER.

L. van Italie, *Zusammensetzung des Macassaröls.* Die Samen von Cussambrium spinosum enthalten ungefähr 36% eines in Ä., PAe., Bzl. ll., in A. wl. Fettes. F. 22°, Jodzahl 53, unl. Fettsäuren 91,4% von D^{15}. 0,922 und F. 55°. 1 g des Fettes enthielt eine 0,0166 g KOH entsprechende Menge freier Fettsäuren, Glycerin, nach der HEHNER'schen und der Dichromatmethode bestimmt, 6,3%; die flüchtigen Fettsäuren bestanden aus Essigsäure und Buttersäure. Aufserdem wurde die Ggw. von Ölsäure,

Laurinsäure und Arachinsäure nachgewiesen. Eine 20 Jahre aufbewahrte Probe des Öls war nicht verdorben. (NedPh. 1889. Mai; Anl. 8. 114.) BODLÄNDER.

E. Biltz, *Über Chloroform.* Vf. bespricht die Selbstzers. des Chlf., welche nach den SCHACHT'schen Unterss. der Oxydation durch O zuzuschreiben ist, seine eigenen Arbeiten über denselben Gegenstand u. geht dann zu den gesetzlich festgestellten Bestimmungen bezüglich der Beschaffenheit der Verb. über. Bezüglich des K. und D. rät Vf., es bei den Angaben der Pharmakop. II bewenden zu lassen. Von den Indikatoren auf Säuregehalt ist empfindliches Lackmuspapier vom Vf. früher nicht angefochten worden. Betreffs des Phenolphtaleïns müssen noch weitere Verss. angestellt werden. Dann wird die Silberprobe, die Probe auf freies Chlor und das Auftreten von Chlorkohlenoxyd kritisiert und besonders eingehende Betrachtungen über die Prüfung des Chlf. mit konz. H_2SO_4 angestellt. (ApZ. 4. 623. 634—36. Juni [4/6.*] Nordhausen. Vers. des Kreises Erfurt-Sondershausen.) PROSKAUER.

Arnaud, *Über das Tanghinin aus Tanghinia venenifera von Madagaskar.* Das als Tanguin bezeichnete Gift findet sich in konzentrierter Form in den Mandeln der Früchte. Dieselben enthalten ungefähr 75% Fett, welches durch Schwefelkohlenstoff entfernt wurde. Behandelt man dann die erschöpften Früchte mit sd. A., so erhält man beim Eindampfen das *Tanghinin* krystallisiert. Dasselbe ist, wie aus den noch nicht veröffentlichten Unterss. von GLEY hervorgeht, ein starkes Herzgift, welches in seinen Wirkungen dem Strophantin und Ouabain ähnelt. Es ist farblos, wasserfrei, erweicht bei 170° und schm. bei 182°, swl. in W. Bei längerer Berührung mit W. schwillt das Tanghinin auf und bildet einen so dicken Schleim, daſs man das Gefäſs ohne Gefahr umkehren kann. In A. und namentlich in Ä. ist das Tanghinin ll. Es lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab, $[\alpha]_D = -67°$ bei 20° und in gesättigter alkoh. Lsg. Verdünnte Säuren verwandeln das Tanghinin in der Wärme in ein gelbes Harz, ohne daſs sich gleichzeitig reduzierende Zucker bilden. Die Analyse der bei 115° getrockneten Substanz ergab:

C	H	O
65,79	8,16	26,05
65,70	8,22	26,08

(Cr. **108**. 1255—57. [17/6.*].) SACHSSE.

Henry Lajoux, *Fälschung von Medikamenten in Frankreich.* Vf. berichtet über eine Opiumsorte, die im Handel vorkam und allen Eigenschaften nach das Extrakt war, das durch Auspressen von Mohn hergestellt war; es zeigte eine dichte Struktur und war reich an Gummi. Safran bestand zu 45—50% aus echtem Safran, der Rest aus den Staubfäden dieser Pflanze und aus Blättern, welche mit Glykose getränkt, mit Calcium- oder Bariumcarbonat bestäubt und mit Fuchsin gefärbt waren. — Chininsulfat enthielt bis 80% Cinchonidinsulfat und Chinidinsulfat. — Kirschlorbeerwasser enthielt sehr oft gar keine Cyanwasserstoffsäure und war dest. W., das mit Bittermandelöl und sogar mit Mirbanöl versetzt war. — Ein als „Glycérine argentée" in den Handel gebrachtes Glycerin zeigte sich als eine gesättigte Lsg. von Magnesiumsulfat, die mit 160 g Glykose pro l versetzt war. (RFa. 2. 186—87. Reims. Lab. Municipal.) PROSKAUER.

G. Pellizzari, *Über die Sublimatseife.* Vf. setzt zunächst (sehr richtig) auseinander, daſs die Verb. des *Quecksilberchlorids* mit *Seifen* zu Desinfektionszwecken „a priori" als verfehlt anzusehen sei, weil zu erwarten stehe, daſs das Hg als fettsaures Salz oder Oxyd gefällt werde. Eine klare Seifenlsg. giebt mit $HgCl_2$ bekanntlich einen Nd. Diesen Voraussetzungen entsprechend, lieferten drei Proben *Sublimatseife* verschiedenen Ursprungs mit W. eine trübe Fl. Der Nd. enthielt viel Hg. Das Filtrat gab mit $HgCl_2$ von neuem einen Nd. Es enthielt nur wenig Hg,

offenbar nicht als Chlorid, sondern als organisches Salz. Die Sublimatseifen ha gar keinen antiseptischen Wert, und ist es ratsamer, die Haut zuerst mit gewöhnl Seife und dann mit Sublimatlsg. zu waschen. (Or. **12**. 154—56. Mai. Florenz. L di chimica generale.) BORNTRÄGE

E. Eymonnet, *Neue Anwendungsweise von Jod.* Vf. wendet für therapeuti Zwecke Jod an, welches durch Einw. von Kaliumjodid auf Kaliumjodat und W säure freigemacht wird. Mit diesen Substanzen werden Papiere getränkt, die auf ander gelegt werden. Beim Befeuchten tritt die Rk. ein. (JPCh. [5.] **19**. 558. PROSKAUE

Schweissinger, *Mandelmilchextrakt.* Das Präparat ist dem Mandelsirup Pharmakopöen sehr ähnlich und enthält:

Fett	7,45%	Sonstige N-freie Stoffe (Differenz)	3,8
Eiweifskörper	2,92 „	Mineralbestandteile	0,3
Zucker	49,89 „	Wasser	35,5

Das untersuchte Präparat hielt sich gut und setzte auch Nichts ab. (PCH. 355—56. Dresden. Öff. Lab.) PROSKAUE

A. Bukowsky, *Bestandteile des Lycopodiumöles.* Das frisch bereite Öl Samen von Lycopodium clavatum ist neutral und hält sich im Aussehen meh Monate unverändert, wird aber etwas ranzig. Die Analyse ergab:

Oleïnsäure $C_{18}H_{34}O_2$	80,0%	Lycopodiumsäure $C_{18}H_{36}O_4$	2,
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	3 „	Phytosterin $C_{25}H_{42}O$	0,
Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$		Glycerin	8,
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$		Verlust	6,

Die von LANGER (**88**. 1282) angegebene *α-Decyl-β-isopropylakrylsäure* hat nicht nachweisen können.

Das oben genannte *Phytosterin* bildet seideglänzende Nadeln, ist l. in Chlf., und h. A. u. ähnelt den Cholesterin. — Die *Lycopodiumsäure* bildet farblose Nad vom F. 90—92° und liefert in der Kalischmelze zwei Säuren: $C_{16}H_{32}O_4$ vom F. 97— in PAe. l., und $C_{16}H_{32}O_4$ vom F. 85—86° in PAe. unl. (Diss. Dorpat.) AREND

Agrikulturchemie.

A. Müntz, und **V. Marcano**, *Über die Menge der Nitrate in dem Regenwas der Tropen.* Die Station, wo die Regenwässer aufgefangen wurden, lag in Cara (Venezuela), 10,3° nördlicher Breite und 922 m hoch. Das Klima ist charakterisi durch eine zwischen engen Grenzen schwankende Temperatur (Mittel 21,8°), du die ungleiche Verteilung des Regens und durch die Heftigkeit und Häufigkeit v Stürmen. Die Beobachtungen umfassen eine zweijährige Periode, in welcher Regengüsse aufgefangen und einzeln für sich oder zu einer Monatsprobe verein analysiert wurden. Es wurden im ganzen 121 Regengüsse aufgefangen, 63 in den Jah 1883 und 84 und 58 im Jahre 1885. Das Mittel an Salpetersäure pro Liter war:

Vom Juli 1883 bis Juli 1884	2,45 mg
Vom Januar 1885 bis Dezember 1885	2,01 „
Mittel	2,23 „

Der an Salpetersäure reichste Regen (19. Oktober 83.) gab 16,25 mg und der ärmste nur 0,20 mg.

Vergleicht man diese Zahlen mit den in unseren Klimaten erhaltenen (Mittel nach BOUSSINGAULT 0,18 mg, nach LAWES und GILBERT 0,42 mg), so sieht man einen bedeutenden Unterschied zu Gunsten der tropischen Regen, der jedenfalls auf

die viel stärkeren elektrischen Spannungen zurückzuführen ist. Diese Unterschiede werden noch gröfser, wenn man nicht die Mengen der Salpetersäure pro Liter, sondern die absoluten Mengen, die in einem Jahre fallen, vergleicht. Die Regenhöhe erreicht und überschreitet in den Tropen häufig 4 m pro anno, in Caracas selbst beträgt dieselbe nach Aveledo durchschnittlich allerdings nur 1 m. Nimmt man diese Zahl an, so entspricht die Menge Stickstoff, welche dem ha als Salpetersäure zugeführt wird, 5,782 kg (nach Boussingault im Elsafs 0,33 kg und nach Lawes und Gilbert in England 0,83 kg). In einer anderen tropischen Station zu St. Denis auf der Insel Réunion, 20,5° südl. Breite, hat Raimbault in den Jahren 86. und 87. 19 Proben Regenwasser untersucht und im Mittel 2,67 mg Salpetersäure pro Liter gefunden, mit einem Maximum von 12,5 mg und einem Minimum von 0,4 mg. Nimmt man auch hier die jährliche Regenhöhe zu 1 m an, so beträgt die Menge des dem ha als Salpetersäure zugeführten Stickstoffs jährlich 6,93 kg. (Cr. **108**. 1062—64. [20/5.*].)

Sachsse.

L. **Sostegni**, *Über die chemische Zusammensetzung der wässerigen Lösungen, welche vermöge der Kapillarität an die Oberfläche der Ackerböden gezogen werden.* Zwei Zinkcylinder wurden mit einem Erdblock gefüllt, der dieselbe Lage einnahm, wie er sie im Erdboden hatte. Der untere Teil dieser Cylinder stand mit destilliertem W. in Verb. Auf dem oberen Ende lagen Päckchen von Filtrierpapier, welches völlig frei war von Mineralstoffen. Diese Päckchen wurden aller 24—48 Stunden ausgewechselt, bis die Gewichtsvermehrung infolge Aufsaugung der Lsg. äufserst gering geworden war. Sobald die Lsg. den oberen Teil des Cylinders erreicht hatte, wurde das darunter stehende W. weggenommen, damit die Verhältnisse möglichst so wie in der Natur wären. Aus den Papierpäckchen wurden mit destilliertem W. alle Mineralstoffe ausgewaschen und analysiert. Die Analyse ergab, dafs der Gehalt der Lsgg. an Mineralstoffen zwischen 1,34 und 3,97‰ schwankte, und dafs die Menge dieser Stoffe, welche binnen 24 Stunden an der Oberfläche von 1 qm Erdfläche austritt, zwischen 1,88 und 3,50 g lag. Der Reihe nach treten auf: Carbonate, Sulfate, Chlorverbb., Nitrate. (Staz. **16**. 48—49; Bied. **18**. 371. 27/6.)

Sachsse.

Edmund Jensch, *Beiträge zur Löslichkeit phosphorärmerer Thomasschlacken.* Thomasschlackenmehl mit geringem, 15—16% betragendem Phosphorsäuregehalt soll, nach wiederholt in letzter Zeit ausgesprochener Ansicht, für die Landwirtschaft nicht mit Vorteil verwendet werden können, einerseits wegen des relativ hohen Preises, andererseits, weil man glaubt, der bei der Entphosphorung zugegebene Kalk sei so knapp bemessen, dafs nicht Calciumtetraphosphat, sondern das schwerlöslichere Triphosphat entstehe. Vf. weist zunächst darauf hin, wie ohne einen genügenden Kalküberschufs der Thomasprozefs überhaupt nicht durchzuführen sei: zunächst gehe ja das verbrannte Silicium in die Schlacke ein; aber selbst, wenn man eine hierauf berechnete Menge Kalk mehr zusetzt, genüge dies noch nicht, es sei stets ein bedeutendes Plus erforderlich, einmal um die Rückwärtsumsetzung der Phosphorsäure durch das geschmolzene Eisen zu verhindern, dann um die Entphosphorung genügend schnell durchzuführen. Der wechselnde Phosphorsäuregehalt hat in technischen Verhältnissen, vor allem wohl in dem Gehalt des Kalkes an Kieselsäure seinen Grund.

Um einen Beitrag zur Lsg. der Frage, ob auch ärmere Schlacken als Düngemittel Verwendung finden können, zu geben, wurde das Verhalten von 11 verschiedenen Handelsmehlen von Thomasschlacken, von 3 Sorten zerkleinerter Rohschlackenkrystalle und podolischem und Sommephosphorit gegen Zitronensäure, neutrales citronensaures Ammon, ferner vergleichsweise gegen Essig-, Wein- und Oxalsäure studiert. Erstere beiden lösen das „wirksame" Tetraphosphat, lassen dagegen das Triphosphat unangegriffen; es wurde des weiteren die Löslichkeit des im Thomasphosphat enthaltenen Kalksilikats in denselben Reagenzien einer vergleichsweisen Prüfung unterzogen.

Die Ergebnisse sind die folgenden: Die Unterschiede in dem Verhalten der Phosphorsäure in reichem — über 18% haltigem — und ärmerem Schlackenmehl sind ganz geringfügige. Der in Zitronensäure unl. Teil betrug in ersterem 0,02—0,13%, bei ärmerem 0,04—0,14%, Oxalsäure verhält sich gleich (0,09—0,26, bezw. 0,08—0,21%). Bei Krystallen sind die Verhältnisse noch günstiger. Die übrigen Säuren wirken weniger energisch aber auch gleichmäfsig ein, so dafs — da ja die Löslichkeit in Zitronensäure einen Mafsstab für die Verwendbarkeit in der Landwirtschaft giebt — die ärmeren Schlacken geradezu als ebensogut verwendbar bezeichnet werden müssen.

Eine wichtige Rolle spielt nach Ansicht des Vf.'s der Kieselsäuregehalt der Schlacken: Das vor dem Phosphor verbrennende Silicium bildet stark basisches Kalksilikat, welches, weil in organischen Säuren ll., in Wechselbeziehung zu dem höheren oder niederen Löslichkeitsgrad der Schlacken steht. Der in denselben vorhandene freie Kalk bedinge durchaus nicht — infolge allmählicher Hydratisierung — in dem Mafse, wie man es jetzt anzunehmen geneigt sei, die Löslichkeit der Schlackenphosphorsäure, vielmehr thäten dies in viel höherem Mafse die stark basischen Kalksilikate. Auch die Magnesia bilde ein l. Tetraphosphat, dessen Löslichkeit die der betr. Kalkverb. noch wesentlich übersteige; auch der Magnesiagehalt komme also bei der Beurteilung des Wertes von Thomasschlackenmehl in Betracht. Da nun beim Behandeln des Rückstandes von der Einw. der Säuren (je 1 g Einwage mit 150 ccm 5%ig. Lösungsmittel 12 Stunden auf 60—70 g, verdünnen mit 100 ccm W., aufkochen und abfiltrieren) durch Zucker nur der Ätzkalk, nicht aber Magnesia ausgelaugt werden konnte, so mufs letztere nicht unverbunden, d. h. dem Kalk agrikulturchemisch gleichwertig vorhanden sein.

Durch aufserdem ausgeführte Analyse des Rückstandes von der Säureeinwirkung läfst sich im Verein mit den wie oben erörtert gefundenen Werten die Zus. der Schlacke ermitteln: eine einheitliche Zus. des Schlackenmehles läfst sich jedoch daraus nicht folgern. (ZAng. 1889. 299—305. 1/6.) FRIEDHEIM.

Adolf Mayer, *Düngerwert einiger Seestrandprodukte.*

	W.	Org.	N	K_2O	P_2O_5	$CaCO_3$	NaCl	Sand	Asche
Algen	11,8	70,2	0,89	0,72	0,14	1,11	7,0	4,4	18,0
Muschelschalen . .	0,5	7,5	0,08	0,11	0,10	90,8	0,05	0,9	92,0
Seesterne	1,8	35,5	1,92	0,16	0,45	17,8	0,4	16,8	62,7
Eischalen von Buccinium undatum .	3,0	52,1	3,40	0,18	0,16	4,9	5,2	27,0	44,9
Polypenstiele Artularia	4,8	38,0	3,23	0,35	0,67	19,4	4,7	17,6	57,2
Eischalen von Seerochen	7,7	78,2	10,56	0,48	0,40	0,9	2,2	4,5	14,1

Die Zahlen sind in Prozenten angegeben. Die Algen enthalten nahe 1% N und fast ebensoviel Kali, doch nur wenig Phosphorsäure. Es empfiehlt sich Kompostieren der M. mit Erde unter Zufügung von billigen Phosphaten, wobei auch das für manche Kulturen schädliche NaCl ausgewaschen wird. Da dieses Ziel niemals ganz vollständig zu erreichen ist, so empfiehlt sich die Verwendung dieses Kompostes nicht für Dünenkartoffeln, sondern für die an der Innenseite der Dünen gelegenen Weideländereien. Bezüglich der Muschelschalen weist Vf. auf deren Wert für manche kalkarme Ländereien Hollands hin. In den Seesternen, den Eischalen von Buccinium undatum und den Polypenstielen sind ansehnliche Mengen von Pflanzennährstoffen vorhanden. Sehr N-reich sind die Eischalen der Seerochen. Trotzdem kann man für diese Gebilde keine gröfsere Verwendbarkeit annehmen, weil es nicht leicht sein dürfte, eine erhebliche Menge zusammen zu tragen, und sie wegen ihrer Zähigkeit der Zerkleine-

rung ungewöhnlichen Widerstand entgegensetzen. Sie dürften sich in dieser Beziehung ungefähr verhalten wie Leder, das gleichfalls in aller möglichen Bearbeitung von der See angespült wird. (JLw. **37**. 42—47.) SACHSSE.

Friedrich Strohmer, *Vegetationsversuche mit Zuckerrüben.* Im Jahre 1876 haben KOHLRAUSCH und Vf. Verss. veröffentlicht, aus denen hervorging, dafs eine Vermehrung des Zuckergehalts der Rübe entsprechend der steigenden Düngung mit salpetersaurem Kali nicht stattgefunden hat, und dafs auch betreffs des von der Rübenpflanze erzeugten Gesamtzuckers sich keine bestimmten Beziehungen zur steigenden Kalisalpeterdüngung erkennen lassen, ferner, dafs es wahrscheinlich ist, dafs sich die physiologischen Wirkungen dieser zwei Nährstoffe, nämlich des Kaliums u. der Salpetersäure, bei der Bildung des Zuckers in der Rübe zum Teil paralysieren. Diese Verss. wurden in den folgenden Jahren fortgesetzt, gelangen aber jetzt erst zur Veröffentlichung und gestatten folgende Schlufsfolgerungen: Durch Zufuhr von steigenden Mengen von Kali vermehrt sich der Zuckergehalt der Rübe, u. zwar parallellaufend mit der Steigerung. Eine erhöhte Düngung mit Salpetersäure vermehrt die Blättermasse der Rübe u. beeinflufst das Wachstum der Blätter in einer für die Zuckerbildung ungünstigen Weise, so dafs die Produktion des Zuckers in der Rübe herabgedrückt wird. Mit steigender Zufuhr von Salpetersäure steigt nicht nur der Salpetersäuregehalt, sondern auch die Proteïnmenge in der Rübenwurzel. Die Steigerung der Zuckerbildung bei erhöhter Zufuhr von Kalium wird durch die physiologische Wirkung gleichzeitig zugeführter entsprechender Mengen von Salpetersäure wiederum aufgehoben. Die Phosphorsäure beeinflufst das Blätterwachstum der Rübe in einer für die Zuckerbildung günstigen Weise und beschleunigt die Reife derselben. Die Phosphorsäure unterstützt daher die für die Zuckerbildung günstige Wirkung des Kaliums. (ÖU. **18**. 170—89. 17/5.) SACHSSE.

E. Gatellier und **L. L'Hote**, *Über den Gehalt des Weizens an Kleber.* Vf. untersuchen, wie weit der Stickstoffgehalt des Weizens sich durch die Düngung erhöhen läfst, und finden, dafs derselbe wesentlich durch das Verhältnis zwischen Phosphorsäure und Stickstoff im Dünger bedingt wird. (Die Erhöhung des Stickstoffs in den geernteten Körnern durch erhöhte Stickstoffzufuhr im Boden, die natürlich, wenn sie ausgenutzt werden soll, auch mit erhöhter Phosphorsäurezufuhr verbunden sein mufs, ist eine schon durch viele Verss. bekannte Thatsache. Der Ref.) (Cr. **108**. 859—62. [23/4.*].) SACHSSE.

E. Gatellier und **L. L'Hote**, *Über den Gehalt des Weizens an Kleber.* In dieser Mitteilung geben die Vff. eine Anzahl von Stickstoff- und Kleberbestimmungen in verschiedenen Weizenvarietäten. Die Gehalte an Kleber schwankten zwischen 9,56—12,00% Zwischen dem Erntegewicht und dem Reichtume an Kleber besteht keine Beziehung. Es ist also nicht wie bei der Zuckerrübe, deren Reichtum an Zucker sich nicht mit einem höheren Erntegewicht pro ha verträgt. (Cr. **108**. 1018—19. [13/5.*].) SACHSSE.

E. Gatellier und **L. L'Hote**, *Über den Gehalt des Weizens an Kleber.* Vff. ziehen aus den vorliegenden und ihren früheren Unterss. (s. o.) folgende Schlüsse: Wenn bei der Kultur der Zuckerrübe der Einfluſs des Korns ganz überwiegend ist, und sich der Reichtum an Zucker im allgemeinen nicht mit einer hohen Ernte verträgt, so ist es beim Weizen möglich, gleichzeitig ein hohes Erntegewicht und einen grofsen Gehalt an Kleber zu erzielen. Es ist dazu nötig, dem Boden, nach Stickstoff erschöpfenden Ernten wie die Rübe, als Dünger stickstoffhaltige Substanzen zu geben, wobei man dafür zu sorgen hat, nicht übermäfsige Gaben anzuwenden, damit kein Lager und kein Verbrennen des Weizens eintritt, und Varietäten auszusäen, welche gleichzeitig produktiv und reich an Kleber sind. (Cr. **108**. 1064—66. [20/5.*].) SACHSSE.

E. Gatellier, L. L'Hote und **Schribaux**, *Künstliche Kreuzung von Wei* Vff. teilen die Resultate von Kreuzungsversuchen mit, deren Zweck die Erzi einer Varietät war, welche grofse Produktionskraft mit bester Qualität in sich einigte. Es wurden die Varietäten Crépy, Bergues, Dattel mit SHIRIFF's square h gekreuzt. Von 37 Kreuzungsprodd. waren 20 mehr der Mutter, 16 der Mutter dem Vater gleichzeitig ähnlich, während eine weder diesem, noch jener ähnelte. Einfluſs der Mutter scheint also überwiegend zu sein. Schlieſslich wird die chemis Zus. der Kreuzungsvarietäten in Bezug auf Phosphorsäure und Stickstoff mitget (Cr. **108**. 1266—69. [17/6.*].) SACHSS

Schweissinger, *Futterwert des Weifswurmes*. Das unter dem Namen „We wurm", auch Eintagsfliege, Theifsblüte, an den Ufern der Elbe vorkommende In wird gefangen und als Düngemittel, auch als Futtermittel verwertet. Eine vom untersuchte Ware enthielt:

Fett	11,27%
Proteïnkörper	48,62 „
Feuchtigkeit	12,51 „
Mineralbestandteile	17,35 „
darin Phosphorsäure	1,46 „.

Das extrahierte Fett besteht zum Teil aus Glyceriden, zum Teil aus unver barem Cholesterin, und zwar aus 72,9% verseifbaren und 26,1% unverseifb Fetten. Die Säurezahl des Fettes ist 148, die Verseifungszahl 205. (PCH. **30**. 3 Dresden. Öffentl. Lab.) PROSKAUER

W. A. Jordan, J. M. Bartlett und **L. H. Merill**, *Die Zusammensetzung Verdaulichkeit einiger Futterstoffe nebst Beobachtungen über die Bestimmung Verdaulichkeit von Proteïn und Kohlehydraten*. Vff. geben zunächst die Analy von verschiedenen amerikanischen Futtergräsern und Kleearten, bei denen Asc Proteïn, Rohfaser, N-freie Stoffe u. Extrakt bestimmt wurden. Die Verdaulichkeit die Futtermittel wurde einerseits durch Verss. an Schafen, andererseits durch Behandl mit Pepsin und Pankreassaft untersucht, wobei sich die bekannte Erfahrung erg dafs mit nur einer Ausnahme aus der künstlichen Verdauung sich höhere Koeffizien für Eiweifs ableiten, als aus den Verss. mit Tieren. Die Gründe hierfür liegen einm in der anerkannt unrichtigen Berechnung des ganzen Kotstickstoffs als unverdaulich Eiweifs, dann darin, dafs die Behandlung der Futterstoffe mit künstlichen Verdauun flüssigkeiten willkürlich, und demnach die Gleichartigkeit ihrer Wirkung mit den V gängen in dem Darmkanale der Tiere zweifelhaft ist. Am aussichtsvollsten zur Kl stellung dieser Differenzen ist die Unters. der N-haltigen Bestandteile der Fäc Denn, wenn es möglich wäre, den thatsächlich unverdauten Teil des Kotstickst von den übrigen aus dem Stoffwechsel herrührenden Bestandteilen zu trennen, würde das zur richtigen Beurteilung der Verdauungskoeffizienten für Eiweifs und künstlichen Verdauungsversuche führen. Drei Methoden haben die Vff. zur Trennu der Gallenbestandteile und der übrigen Stoffwechselprodd. von den thatsächlich verdaulichen Nahrungsresiduen in Anwendung gebracht: 1. Successive Behandlu des Kotes mit Ä., A. und h. W. 2. Desgl. mit nachfolgender Anwendung v kaltem Kalkwasser und 3. Digestion mit Magensaft. Von diesen Methoden entspric 2. den Anforderungen am meisten, worüber neue Verss. im nächsten Jahre bestimm Schlüsse gestatten werden.

In der Überlegung, dafs die Gruppe der N-freien Extraktstoffe neben den leicht verdaulichen Kohlehydraten, Zucker und Stärke, eine gewisse Menge schwer verdaulicher, chemisch zur Zeit teilweise nicht isolierbarer Körper enthält, dafs somit auch eine richtigere Wertschätzung der Futterstoffe auch eine schärfere Bestimmung dieser Körpergruppe verlangt, trennen Vff. die N-freien Extraktstoffe in Zuckerarten, Stärke

und in N-freie Extraktstoffe, welche weder Zucker noch Stärke sind. Vff. bestimmen sie in einer Anzahl von Futtermitteln und suchen sie nach ihrem Durchgange durch den Darmkanal in den Fäces wieder auf. Obwohl Vff. hierbei nach keiner Richtung zu abschliefsenden Resultaten kommen, so sind doch die erhaltenen, tabellarisch mitgeteilten Resultate für ein weiteres Studium dieses Kapitels von bemerkenswertem Interesse. (Bied. **18**. 296—308. 24/5.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Fuchs, *Beitrag zur Theorie der Krystallisation.* Vf. legt seinen Betrachtungen folgende zwei Hypothesen zu Grunde: 1. Die Moleküle sind Kugeln oder Ellipsoide. 2. Die Moleküle lagern sich in einem Krystall stets so, dafs die Molekularkräfte ein Maximum der Arbeit leisten; von letzteren nimmt Vf. an, dafs sie in einer Anziehung bestehen. Durch geometrische Spekulationen sucht Vf. das Resultat abzuleiten, dafs im tesseralen System die Moleküle Kugeln sind, im quadratischen Rotationsellipsoide, deren unpaare Axe einer krystallographischen Axe parallel liegt. Im monoklinen System sollen die Axen der Moleküle in einer Krystallebene geneigt, und im triklinen System sollen die Moleküle in zwei Krystallebenen gedreht sein. Im hexagonalen System sind nach dem Vf. die Moleküle Rotationsellipsoide, deren Axen der ungleichen Krystallaxe parallel liegen. Die geneigte Lage der Moleküle in den klinischen Systemen sucht Vf. damit zu erklären, dafs er die Ellipsoide mit sehr verschiedenen Axen annimmt.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dafs derartige Spekulationen als geometrische Übungen von Nutzen sein können, aber nicht die geringste Wahrscheinlichkeit besitzen, den thatsächlichen Verhältnissen irgendwie zu entsprechen. (RPh. **25**. 199 bis 219. 8/6. Prefsburg.) NERNST.

O. Mügge, *Über die Krystallform des Brombariums, $BaBr_2.2H_2O$ und verwandter Salze und über Deformationen derselben.* Vorliegende Arbeit, eine überaus lehrreiche, krystallographisch-optisch durchgeführte Studie, befafst sich zunächst mit der krystallographischen Beschreibung des Brombariums. Dasselbe wurde wie das $BaCl_2$ von einer Anzahl Autoren für rhombisch gehalten; doch zeigen die meisten vom Vf. aus h. gesättigter Lsg. erhaltenen Krystalle schon äufserlich einen durchaus monoklinen Habitus mit der Ausbildung von ∞P (106° 5½'); $\infty P\bar{\infty}$; $-P$; $+P$ (93° 40'), $2P\bar{\infty}$; $0P$; $P\bar{\infty}$. Nachdem der Vf. früher das $BaCl_2$ krystallographisch näher untersucht und die Eigentümlichkeit desselben, durch Druck sehr leicht Deformationen anzunehmen, entdeckt hatte, wurde derselbe veranlafst, auch das $BaBr_2$ auf ein ähnliches Verhalten zu prüfen. Dabei hat sich denn herausgestellt, dafs dieses Salz Deformationen in einem so hohen Grade zugänglich ist, wie es bisher an Krystallen, Calcit, $BaCl_2$, Diopsid eingeschlossen, niemals beobachtet ist, dafs aus den Deformationsverhältnissen mit Sicherheit auf eine bestimmte Symmetrie geschlossen werden kann, wonach das $BaBr_2$ trotz seiner grofsen Annäherung an die rhombische Symmetrie in geometrischer und optischer Hinsicht leicht als monoklin zu erkennen ist.

Ferner wurden noch untersucht $BaJ_2.2H_2O$, erhalten durch Erhitzen des käuflichen Salzes auf etwa 50°, wobei sich Kryställchen von ähnlich monoklinen Habitus wie jene des Bromsalzes ausscheiden ($\infty P : 106° 38'$). Axenverhältniss 1,4580 : 1 : 1,1528 (dasjenige des $BaBr_2$ 1,44943 : 1 : 1,16559). Auch die Krystalle des Jodbariums lassen sich durch Druck deformieren, doch konnten die betreffenden Erscheinungen wegen der Zerfliefslichkeit des Materiales nicht eingehend studiert werden. Von den entsprechenden Verbb.: $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrJ_2 mit $2H_2O$ entstanden durch Schmelzen der wasserreicheren Verb. (mit $6H_2O$) im Krystallwasser nur von $SrBr_2$ Kryställchen von deutlich monoklinem Habitus, jenen des $BaBr_2$ durchaus ähnlich. (MJa. 1889. 130—78. Münster i. W. Min. Mus. April 88.) SAUER.

K. Haushofer, *Über Lenzinit.* Derselbe, ein feinerdiger, weifser Thon, unterscheidet sich vom Kaolin durch einen Mehrgehalt von 2 Mol. W., stammt von Call (Eifel) und hat eine technische Bedeutung als Zusatz zum Papierstoff gewonnen. Eine offenbar bisher noch nicht vorgenommene mikroskopische Prüfung führt zu dem bemerkenswerten Resultat, dafs der Lenzinit erstens besteht aus farblosen rhombischen Täfelchen, jedenfalls von Kaolin, und zweitens aus einer Anzahl Körperchen, welche an die Formen von Mikroorganismen (Bakterien u. Mikrokokken) erinnern. Befeuchtet man die Probe mit W., so beginnen diese Körperchen lebhafte Bewegungen, die aufhören, sobald ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt wird. Es ist zu bemerken, dafs der untersuchte Thon 20 Jahre in verkorkter Glasflache aufbewahrt wurde. Auch in Halloysit von Lüttich liefsen sich ähnliche, an Organismen erinnernde Körperchen, aber in geringer Menge, nachweisen. Um übrigens die verschiedene Zus. eines Thones mikr. zu erkennen, färbt der Vf. mit Methylgrün; Quarzsplitter, frische Feldspatfragmente und Kaolinkrystalle nehmen die Farbe nicht an. (SBayr. 1889. 13—16. [5/1.*].) SAUER.

A. Cathrein, *Krystallformen des Baryt von Valsugana (Tirol).* Der Baryt tritt zusammen mit Quarz und Fluorit in „Schiefer" (!) von FRONTEBERG bei Vitriolo auf, erwies sich flächenreicher als jener von ARLBERG und BRIXLEGG und zeigte überdies eine seltene, bisher am Baryt noch nicht beobachtete Pyramide $^1/_{10}$P. (VWi. 1889. 107—9. [19/3.*].) SAUER.

C. Laube, *Zum Kapitel: „Zinnwald".* Eine Erwiderung gegen HÖRNES (88. I. 701), welche nichts Neues über Zinnwald bringt. (VWi. 1889. 131—34. [2/4.*].) SAUER.

G. Friedel, *Über einen neuen Quarzzwilling.* Durch Erhitzen von Kieselfluorkalium mit kieselsaurem Natron auf 500° wurden künstliche Quarzkrystalle der Form $+$R, ∞R erhalten, welche zwillingsartig nach einer Fläche $^8/_9$P2 verwachsen waren. (MJa. 1889. 205. Ref. MÜGGE; Bull. Soc. de Min. **88.** 29—31.) SAUER.

A. Carnot, *Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Steinkohle mit Rücksicht auf die sie zusammensetzenden Pflanzen.* Da gleichzeitig mit dem Wechsel in den Eigenschaften der Steinkohle aus den verschiedenen Lagen auch der paläontologische Charakter sich meist ändert, so untersuchte der Vf. aus dem grofsen Lager von Commentry folgende pflanzliche Überreste: Calamodendron, Cordaites, Lepidodendron, Ptychopteris, Megaphyton auf ihre Zus. und fand, dafs zwar die prozentische Zus. nach Abzug von Asche und hygrosk. W. wenig voneinander abwich (C = 80—83%; H = 4,8%; O = 12—13%; N = 0,4%), dagegen in der Höhe der Destillationsprodd. sich beträchtliche Schwankungen herausstellten, die zwischen 34,7% (Lepidodendron) und 42,2% (Cordaites) in den flüchtigen Bestandteilen liegen.

A. Carnot, *Über Verteilung und Ursprung des Phosphors in der Stein- und Cannelkohle.* Die Cannelkohle erwies sich durchschnittlich reicher an P und enthielt davon bis zu 0,0426%. Der beträchtlichere P-Gehalt wird auf eine Anhäufung von Sporen zurückgeführt, die auch bei den lebenden Cryptogamen sich P-reicher erweisen als die übrigen Pflanzenteile. (MJa. 1889. 219—20 nach BPar. **47.** 60—63, 63—66. Ref. RINNE [vgl. C. **84.** 714 u. 715].) SAUER.

Fr. Bartonec, *Über Galmeivorkommen auf sekundärer Lagerstätte bei Nowa Gora in Galizien.* Die Galmeilagerstätten treten sowohl primär in Flötzen auf, als auch in Aufschwemmungen wahrscheinlich diluvialen Alters, die nach der Form und Konfiguration des älteren Untergrundes wahrscheinlich Ausfüllungen von kleineren und gröfseren Rinnsalen bilden. Das Vorkommen ist ein konglomeratartiges, indem Gerölle von Kalkstein, Dolomit, Galmei und Bleierze mit Sand und Thon untereinander gemischt, aber horizontale Schichten bildend, auftreten. Besonders ergiebt sich aus den beigegebenen Profilen, dafs diese Ablagerungen Muldenausfüllungen im weg-

gewaschenen Muschelkalk bilden, aber nicht, wie die geologischen Karten dieses Gebietes annehmen, zu den anstehenden erzführenden Dolomiten zu stellen sind. (VWi. 1889. 143—45. [16/4.*].) SAUER.

R. Brauns, *Über Ätzfiguren an Steinsalz u. Sylvin. Zwillingsstreifung bei Steinsalz.* Die Ätzfiguren wurden in der Weise zur Entstehung gebracht, dafs frische ebenflächige Spaltstücke von Steinsalz und Sylvin in Papier gehüllt, um sowohl zu energische Einw. der feuchten Luft, als auch Schwankungen im Feuchtigkeitsgrade derselben abzuschwächen, etwa 2 Monate der Ätzwirkung ausgesetzt. Die auf diese Weise am Steinsalze entstandenen Ätzfiguren gehörten Pyramidenwürfeln an, deren Würfelkanten einmal den Kanten des Würfels, ein andermal den Diagonalen parallel waren. Aus den verschiedenen Verss. ergab sich, dafs sehr verschiedene Pyramidenwürfel sich bildeten. Als schliefsliches Resultat vorstehender und früherer Beobachtungen glaubt der Vf., folgende allgemeine Sätze aufstellen zu können: Die Lage u. Lageveränderung von Ätzflächen auf einer Krystallfläche entsprechen der Symmetrie dieser Fläche und sind allein charakteristisch. Die Neigung der Ätzflächen zu der Fläche, auf welcher die Ätzfiguren liegen, kann wechselnd sein, ist von äufseren, nicht durch die Substanz begründeten Umständen, wie Temperatur und Konzentration der Lsg., Dauer und Energie der Einw. abhängig und daher von geringerer Bedeutung. — *Zwillingsbildungen* wurden am *Steinsalz* bisher noch nicht beobachtet; Vf. fand an einem von Stafsfurt stammenden 4,5 ccm langen Spaltungsstücke bis 1 mm starke Lamellen eingeschaltet, die einem Pyramidenoktaëder 20 O entsprechen. Diese Zwillingsbildung hat unter den regulären Mineralien ein Analogon an Bleiglanz. (MJa. 1889. 114—29.) SAUER.

L. Darapsky, *Über Kröhnkit.* Dieses Mineral, ein Doppelsulfat von Cu u. Na, tritt meist innig mit Gelbeisenerz vermischt, bisher nur in der Wüste Atacama gefunden, auf, besitzt eine blasser blaue Farbe als das gewöhnliche Kupfersulfat, ist meist faserig, zuweilen auch in Krystallen ausgebildet, die aber nicht, wie DOMEYKO in seiner ersten Mitteilung darüber im Jahre 1875 angab, triklin, sondern monoklin sind, und zwar der Kombination: ∞P, $\infty \breve{P}$, P, $\infty P\infty$ angehören. In W. ist der Kröhnkit ll., die Lsg. reagiert sauer. Bereits DOMEYKO gab die Formel des Minerals zu $CuSO_4.Na_2SO_4.2H_2O$ an. Zwei Analysen der Vff. ergaben 1 und 2; die Theorie erfordert 3.

	SO_3	CuO	Na_2O	H_2O	Cl	Härte 2,5 D. = 1,98
1.	47,02	22,34	19,24	11,40	Spur	
2.	46,64	21,38	19,52	12,38	Spur	
3.	47,47	23,47	18,39	10,67	—	

(MJa. 1889. 192—95. Briefl. Mittl. Santiago. Chile 3/8. 88.) SAUER.

H. Traube, *Über ein Vorkommen von Eklogit bei Frankenstein in Schlesien.* Innerhalb der Baumgarten-Grochauer Berggruppe südwestlich von Frankenstein, welche aus Gabbro, Amphibolit und Serpentin besteht, treten in deren südwestlichen Ausläufern, den Hartekämmen, sehr schöne Eklogite in verschiedenen kleinen Lagern zwischen den Serpentinen zu Tage. In der grobkörnigen Abänderung tritt der pyroxenische Bestandteil, ein diallagartiger Omphacit mit lichtgrasgrüner Farbe und deutlichem Fettglanz besonders hervor. Das Mittel aus zwei Analysen dieses Augites ergab die Werte unter 1. Der zweite Hauptgemengteil, der Granat, ist von lichtbraunroter Farbe, bildet bis 0,5 ccm dicke rundliche Körner, aber auch bis 5 ccm grofse Knollen und Lagen und ist mit dem Omphacit zuweilen innig verwachsen. Bei der Verwitterung geht der Granat, wie das Studium an Dünnschliffen ergab, in stängeliehen Zoisit über, und so weist auch die unter 2 mitgeteilte Analyse darauf hin, dafs jedenfalls das Material derselben bereits mit Zoisit durchwachsen war, und zwar wahrscheinlich im Verhältnis von 3 : 1. Der Omphacit setzt sich in eine serpentinähnliche

M. um. Cyanit und Zirkon (!) die steten Begleiter des Eklogitgemenges, fehlen diese Vorkommen. (Weder in den sächs. Eklogiten, noch in jenen des Fichtelgebirges sind die rotbraunen Mikrolithen trotz SANDBERGER's Unters. Zirkon, sondern stets Rutil. D. Ref.)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CuO	MgO	Glühverl.	D.
1.	49,31	3,96	1,56	Spur	6,23	1,01	23,95	14,09	0,83	3,16
2.	40,11	22,31	2,42	—	—	1,41	28,68	2,24	2,17.	

(MJ. 1889. 195—200. Breslau. Sept.) SAUER.

Peter August von Sachsen-Coburg-Gotha, *Eisenglanz von Bom Jesus da Meiras, Bahia (Brasilien).* Ein Krystall von 10 cm Länge und 2 cm Breite wird krystallographisch beschrieben. (Cr. **108**. 1069—70. [20/7.].) SAUER.

Peter August von Sachsen-Coburg-Gotha, *Über Albit von Morro Velho.* Dieser Albit besitzt die optischen Eigenschaften des normalen Albites, D. = 2,6108 u. nach GONZAGA DE CAMPOS die Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Hygr. W.
67,38	21,28	Spur	9,41	1,60	0,31.

(Cr. **108**. 1070—71. [20/7.].) SAUER.

P. Termier, *Der Leverrierit, ein neuer Glimmer.* Die eigentümlichen cylindrischen, wurmförmigen, bis 15 mm langen Körper aus den Kohlensandsteinen, neuerdings erst von ST. MEUNIER beschrieben unter dem Namen von Bacillarites und stofflich von demselben für Steinmarkmasse gehalten, wurden vom Vf. erneuter eingehender Prüfung unterworfen. Es ergab sich, daſs diese Bacillariten nicht mit faserigem Steinmark erfüllte Röhren sind, sondern krystalline, mehr oder minder gedrehte Aggregate eines neuen Glimmers darstellen. Man findet dieselben nicht bloſs in den Sandsteinen, sondern auch in den Eruptivgesteinen. Die Eigenschaften dieses Minerales sind: hexagonalblätteriger Habitus, weiſsgraue bis lichtbraune Farbe; D. = 2,3; das Mineral ist rhombisch. Dadurch unterscheidet sich dasselbe von dem nachstehenden monoklinen Pholerit, wie auch durch eine bei weitem geringere Doppelbrechung. Die Zus. des Minerales ist nach einer Analyse von A. CARNOT:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Glühverl.
49,30	22,60	0,34	0,40	6,80	0,66	1,36	17,90.

(Cr. **108**. 1071—73. [20/7.].) SAUER.

Michel Levy und **Collot,** *Über das Vorkommen von Nephelinit zu Rougiers (Var).* Die in Deutschland und Böhmen so zahlreichen Nephelinite fand man in Frankreich bisher nur an einer Stelle, zu Essey-la-Côte, jetzt wurde derselbe noch an oben erwähntem Punkte nachgewiesen, wo er in Gesellschaft von Basalttuffen auftritt. Das dichte Gestein besitzt eine verhältnismäſsig einfache Zus.: Magnetit, Olivin, Biotit als erste porphyrische Ausscheidungen, Pyroxenmikrolithe, Magnetit, körniger Nephelincement als Bestandteile der Grundmasse. Den Olivin durchziehen bei der Verwitterung Serpentinadern, den Augit umgeben schmale Kränze von Ägirin, endlich bilden sich noch sekundär Pholerit (Steinmark) und Natrolith. Im Kontakt mit Muschelkalk hat sich Talk gebildet, welcher weiſse glänzende Blätter bildet. (Cr. **108**. 1124—26. [27/5.].) SAUER.

A. Lacroix, *Michellevyt, natürliches monoklines, dem Baryt analoges Bariumsulfat.* Dasselbe findet sich in der Umgebung von Templeton (Canada Quebec), im krystallinen Kalkstein blätterige Massen bildend, besitzt drei verschiedene Spaltbarkeiten, bildet polysynthetische Zwillinge nach (100). Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu (010), der Axenwinkel ist nahe 90°. Das Mineral fällt durch seinen Perlmutterglanz auf (100) auf, besitzt die Härte des Barytes und folgende Zus.:

$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	D^{15}
96,9	2,0	1,2	4,39.

Auf dem Klinopinakoid (010) macht die optische Normale einen Winkel von 46° mit dem Orthopinakoid in dem stumpfen Winkel von Basis und Orthopinakoid.

Dieses Mineral repräsentiert sonach den ersten Fall von Dimorphie in dieser Reihe der Sulfate. (Cr. **108**. 1126—28. [27/5.].) SAUER.

F. W. Clarke und **Ch. Catlett**, *Kanadisches, Platin enthaltendes Nickel.* Vff. fanden bei der Analyse von schwefelhaltigen kanadischen Nickelerzen als wesentlichen Bestandteil ein stahlgraues, kompaktes, an der Luft sehr veränderliches Mineral, dessen D. zu 4,541 bestimmt wurde und dessen Zus. ist:

Ni	Fe	SiO_2	Cu	S
41,96	15,57	1,02	0,62	40,80

also im wesentlichen Ni_4FeS_5, mit 44,6 Ni, 14,4 Fe und 41,0 S ist. Das Muttergestein und das neue Mineral, welches als eisenhaltiger Polydymit bezeichnet werden kann, erwies sich als platinhaltig: dafs erstere enthielt davon 0,0087%, das letztere 0,006, resp. 0,024%. (ChN. **59**. 295—96. 21/6; Sil. **32**. Mai.) FRIEDHEIM.

G. Greim, *Der Granatgneis (Kinzigit) und Graphitschiefer bei Gadernheim im Odenwalde.* Die Gesteine von Gadernheim gehören zur westlichen Gneisformation des Odenwaldes; es folgen hier südlich von Gadernheim nach einander: Biotitgneis, Hornblendebiotitgneis und Hornblendegneis, welche in oft nur zentimeterdicken Schichten vielfach miteinander wechsellagern, Granatgneis und Graphitschiefer. Der Biotitgneis, das hangendste Glied, ist grobflaserig und besteht wesentlich aus Orthoklas, Quarz und Biotit. Die Hornblendegneifse sind mit „Diallaggneifsen" verknüpft. Die letzteren bestehen aus im Schliffe hell bräunlichgrauem Diallag mit den charakteristischen Interpositionen rhombischer, metallisch glänzender Täfelchen und eingeschalteter Bronzitlamellen, Plagioklas und primärer braungrüner Hornblende, während Orthoklas zurücktritt, und Quarz fehlt. (Die Bezeichnung „Diallaggneis" ist daher unzutreffend. D. Ref.). Der Diallag füllt die Zwischenräume zwischen dem Plagioklas aus und ist zum gröfsten Teile in faserige, uralitische Hornblende, und diese dann weiter ebenso wie die primäre Hornblende in Chlorit übergegangen. Die eigentlichen Hornblendegneifse sind Gemenge von Orthoklas, Hornblende, Biotit, Quarz u. access. Titanit und bilden kleine Linsen im Biotitgneise oder ausgedehntere Lagen u. sind dann reich an Plagioklas. Der im Liegenden des Hornblendediallaggneis auftretende Granatgneis ist von ersterem noch durch eine schwächere Schicht von Biotitgneis getrennt, jedoch durch allmähliche Übergänge durch letzteren mit dem Diallaggneis verknüpft. Der aus dem Schwarz- und Odenwalde schon seit langer Zeit unter dem Namen „Kinzigit" bekannte Granatgneis erwies sich unerwartet als höchst mannigfaltig zusammengesetzt. Die drei Hauptbestandteile, Granat, Biotit und Plagioklas sind bereits mit bloſsem Auge zu erkennen; das Mengenverhältnis dieser drei Gemengteile wechselt sehr häufig und in dem Grade, dafs einerseits an Granatfels streifende Abänderungen, andererseits ganz allmähliche Übergänge zu Biotit- und Hornblendegneis sich entwickeln. Der rotbraune Granat bildet durchschnittlich Körner bis zu 3 mm im Durchmesser. Häufige Einschlüsse im Granat sind Magnetit und Zirkon, Biotit, Rutil und Pyrit, dazu kommen noch Flüssigkeitseinschlüsse in unregelmäfsig schlauchförmigen Konturen. Der Plagioklas ohne deutliche Krystallbegrenzung, aber einen zonaren Aufbau verratend, überwiegt den Orthoklas. In beiden fanden sich vereinzelte Einschlüsse von Biotit, opake Partikel und Sillimanit. Aufser reichlichem Biotit fanden sich in diesem Gneifs noch Quarz (mit Sillimanitbüscheln und Flüssigkeitseinschlüssen), Magnetit, und vor allem Graphit, Cordierit und Sillimanit. Der letztere ist mit Cordierit zu den wesentlichen Bestandteilen des Granatgneis zu rechnen. Der Cordierit zeigt zwar keinen Pleochroismus, ist aber hauptsächlich durch die auch anderwärts von ihm bekannten Verwitterungserscheinungen charakterisiert. Das Liegende des ganzen Komplexes bildet der Graphitschiefer (oder wohl richtiger

Graphitquarzitschiefer, d. Ref.), dessen Hauptbestandteil Quarz ist, während Gra… in sehr wechselnden Mengen auftritt; zuweilen geht das Gestein in fast reinen Q… schiefer über. (Die Darst. leidet an mehreren Unklarheiten; die Beschreibung stim… zum Teil nicht mit der beigegebenen Karte überein. D. Ref.). (Notizbl. d. Ver… Erdk. **4**. 6—25. Darmstadt.) Sau…

M. Vacek, *Über die geologischen Verhältnisse des Wechselgebietes.* In die… Gebiete konnten unterschieden werden: 1. *Gneisgruppe* mit vorwiegenden gro… porphyrischen und Augengneifsen mit dem Habitus von Gneisgraniten; auf d… folgen schieferige Gneifse. In dem tieferen Horizonte sind kaum über wenige … mächtige Einlagerungen von feinblätterigen, milchweifsen, sich fettig anfühle… Schiefern nicht selten, welche nicht, wie es den Anschein hat, aus Talk beste… sondern chemisch dem Paragonite oder Bravoisite nahestehen. Das Mineral w… vorläufig als Leukophyllit bezeichnet. Bringt man die Leukophyllitlagen ins W… so zerfallen dieselben sehr leicht, und das feinschuppige Mineral, welches bei … Papierfabrikation verwendet wird, läfst sich abschlämmen. Die Gneismassen … Wechselgebietes besitzen im grofsen und ganzen einen synklinalen Aufbau. 2. … *Quarzphyllitgruppe.* Die dünnschieferigen Quarzphyllite umschliefsen mantelartig … Gneiskomplexe, von welchen sie allseitig abfallen. Auf die Phyllite folgen 3. *… tige Quarzite*, diskordant über diesen krystalline Kalke, welche in Dolomit und Ra… wacken übergehen. Als eine besondere Formation wird die *Eisensteinformation* … wähnt, welche von sericitischen Schiefern begleitet wird. Der äufserste R… des Gebietes wird von Tertiärablagerungen eingenommen. (VWi. 1889. 151—… [16/4.*].) Sauer.

F. Credner, *Der Kohlensäuregehalt der Thermalsoolbäder in Bad Nauhe…* (Grofsh. Hessen). Die Unterss. ergaben für Bohrung Nr. 7 „grofser Sprudel“ … 28,75° C. für 1 l des W. bei 760 mm B. 580,39 ccm CO_2 bei 0° und 644,80 ccm C… bei 30°; für Soole Nr. 12 228,91 ccm CO_2 bei 9° und 254,08 ccm CO_2 bei 30°. D… Gehalt der Thermalsoolbäder an CO_2 und anderen Bestandteilen in der Badewa… mit 500 kg Soole betrug:

	Thermalsoolbad Nr. 7 „Grofser Sprudel“ 30° C.	Thermalsoolbad Nr. 12 „Riesensprudel“ 30° C.
CO_2	571 g = 324 cbl	254 g = 127 cbl.
feste Bestandteile	13,18 kg	17,67 kg
darunter: NaCl	10,9 „	14,64 „
KCl	0,238 kg	0,559 kg
$CaCl_2$	0,850 „	1,16 „
LiCl	0,0246 kg	0,0268 kg
Eisenmangansoole	0,0164 „	0,0206 „
Wasser	486,82 „	482,13 „

(DMW. **15**. 360—61. 2/5. Nauheim.) Proskauer.

W. Thörner, *Untersuchung des Wassers aus dem Germaniabrunnen zu Schwal… heim in Hessen.* Die Unters. konstatiert einen erdigmuriatischen Säuerling, der durch hohen Lithiongehalt und die grofse Menge teils halbgebundener, teils freier Kohlen… säure ausgezeichnet ist. (ZAng. 1889. 309—10. 1/6.) Friedheim.

P. Rasenack, *Analyse eines Mineralwassers aus Kamerun.* Das W. stammt aus der Nähe vom Bimbia und enthielt einen aus Schwefeleisen bestehenden Boden… satz, liefs eine Entwicklung von CO_2 neben H_2S-Geruch erkennen und schied beim Stehen neben Spuren von S reichliche Mengen von $CaCO_3$, $MgCO_3$ und $Fe_2(OH)_6$ aus. $D^{15,5}$. 1,0012. 1 l W. enthielt:

Gesamtrückstand (180—185°)	846,13 mg	$CaSO_4$	2,14 mg
Glührückstand	743,40 „	$Ca(HCO_3)_2$	496,05 „
KCl	14,93 „	$Mg(HCO_3)_2$	355,81 „
NaCl	81,60 „	SiO_2	96,22 „
$NaHCO_3$	73,61 „	Al, Mn, Sr	Spuren
$Fe(HCO_3)_2$	59,43 „	Verbb. und Phosphate	Spuren

Der CO_2-Gehalt im ganzen betrug 1919,88 mg, der H_2S-Gehalt 1,63 mg, wovon gelöst bei 15,5° und 760 mm CO_2 692,54 ccm und H_2S 1,13 ccm. (Arb. d. kaiserl. Gesundheitsamtes **5**. 370—72. Mai.) PROSKAUER.

Adolf Mayer, *Stickstoffgehalt verschiedener Wassersorten in der Umgebung der Versuchsstation Wageningen.* Bei dieser Unters. wurden folgende Resultate in mg erhalten:

In 1 l Wasser	N_2O_5	darin N	NH_3	darin N	Gesamt-N
Regenwasser	3,8—8,3	1,0—2,2	1,7	1,4	2,4—3,6
Schnee	1,2	0,3	2,3	1,9	2,2
Drainwasser	4,9—5,0	1,3	0,5	0,4	1,7
Pumpw. aus tiefem Brunnen	0,9	0,24	0,3	0,25	0,5
Pumpw. aus untiefem Brunnen	56	14,5	1,7	1,4	15,9
Stadtgrabenwasser	26,7—34,4	6,9—8,9	5,1	4,2	11,1—13,1
Rheinwasser	3,1	0,8	1,3	1,0	1,8.

Das Regenwasser entstammte einem Reservoir, das aus der Dachgosse gespeist wurde. Die gefundenen N-Mengen entsprechen also nicht dem wirklichen Gehalte von einem Regen, sondern einem Gehalte, der durch Berührung mit Ruſs, Rauch u. anderen Unreinigkeiten der Dächer beträchtlich zugenommen hat. Auffallend ist der Stickstoffreichtum in dem alten und untiefen Brunnen. (JLw. **37**. 39—41.) SACHSSE.

Daubrée, *Über einen in der Erde in Algier gefundenen, zur Klasse der Holosideriten gehörenden Meteorit.* Bei Haniel-et-Requel wurde ein 2 kg schwerer, im Äuſseren an den Rio-Juncal-Meteoriten erinnernder Meteorit gefunden, welcher dem Anschein nach in der Quartenärzeit gefallen ist. Eine Analyse soll nachfolgen. (Cr. **108**. [7/5.] 930—31.) FRIEDHEIM.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Über die Ausnutzung der Wärme der Pyritofengase.* Im Gloverturme geht die denitrierende Wirkung der Röstofengase fast ausschlieſslich im oberen Teile vor sich, während dieselben im unteren Teile fast ausschlieſslich konzentrierend wirken. Die hierzu verbrauchte Wärmemenge kann also auch auſserhalb des Turmes verwendet werden, die Röstgase also vor Eintritt in denselben eines Teiles ihrer Wärme, welcher zur Konzentration von Kammersäure etc. verwendet werden kann, beraubt werden, wodurch noch andere Vorteile u. a. geringeres Angreifen des Turmmateriales erzielt werden. Vf. schildert eine in der Düngerfabrik von H. und E. ALBERT in Biebrich ausgeführte Anlage, die eine derartige teilweise Ausnutzung der Wärme der Röstgase bezweckt. Sie durchstreichen, bevor sie in den Glover treten, über den Öfen angebrachte Kammern, die von Röhren durchzogen sind, durch welche Luft gepreſst wird, die so erwärmt zum Heizen von Trockenkammern verwendet wird. (ZAng. 1889. 297—99. 1/6.) FRIEDHEIM.

Le Roy W. MacCay, *Die Desarsenierung der Kammersäure.* Vf. schlägt vor, dieselbe unter Druck vorzunehmen. (ChZ. **13**. 725. 5/6.) FRIEDHEIM.

C. Bischof, *Zur Aufstellung einer Feuerfestigkeitszahl oder des F.-Q.* Vf. bespricht

den Wert von festen Zahlenverhältnissen für die Beurteilung der feuerfesten Thone. (Th. **13**. 331—32. 15/6.) FRIEDHEIM.

H. Seger, *Zur Aufstellung einer Feuerfestigkeitszahl.* Vf. bemerkt zu den obigen Ausführungen BISCHOF's, dafs doch stets praktische Versa. über Wert eines Thones in bezug auf Feuerfestigkeit entscheiden müfsten. (Th. **13**. 332. 15/6.) FRIEDHEIM.

B. Rösing, *Destilliertes Blei.* Auf der Friedrichshütte in Oberschlesien wird durch Dest. ein Blei gewonnen, welches nur 0,0007 % Kupfer, 0,0006 % Antimon, 0,0013 % Arsen, 0,0010 % Eisen und minimale Spuren von Zink, Silber, Wismut und Nickel enthält. Die Untersuchung erfolgte nach HAMPE's Methode. (ChZ. **13**. 695—96.) BODLÄNDER.

Sels, *Ölfarbenanstrich auf dem Cementverputz.* Wird auf frischen Cementputs ein Ölanstrich aufgetragen, so leidet derselbe sehr schnell unter dem ätzenden Einfluſs der Alkalien des Cements. Zum Aufheben dieser ätzenden Wirkung verwendet Vf. die Leinölfettsäure, mit der er den Cementputz tränkt, nachdem durch Abspritzen mit W. das an der Oberfläche befindliche Alkali entfernt worden ist. Man wiederholt das Tränken mit der Ölsäure und streicht, nachdem dieser Anstrich fest geworden ist, mit gewöhnlicher Leinölfarbe fertig. (ChZ. **13**. 696.) BODLÄNDER.

Friedrich Strohmer, *Hat der Rübenzucker die ernstliche Konkurrenz eines anderen Süfsstoffes (Saccharin etc.) zu erwarten?* Vf. bespricht zunächst die Darst. und die hauptsächlichsten Eigenschaften des Saccharins und wendet sich dann zu dessen Verwendung zum Versüfsen von Nahrungs- und Genufsmitteln. Mit Saccharin versetzter Stärkezucker kann leicht ein beliebtes Nahrungsmittel werden, und auf diese Weise kann der Stärkezucker ein ganz gefährlicher Konkurrent des Rohrzuckers werden. Von der Verwendung des Saccharins als Zusatz zu Nahrungsmitteln sollte Abstand genommen werden, da dasselbe eine die Verdauungsfermente eminent hemmende Wirkung besitzt. Vf. führt in dieser Beziehung das Urteil des Comité consultatif d'Hygiène und das Urteil von LORINSER, Direktors des Krankenhauses Wieden bei Wien, sowie eigene Versuche an.

Merkwürdig ist die von verschiedenen Seiten beobachtete und bestätigte Abneigung der Tiere gegen das Saccharin. Vf. hält das Saccharin bei fortgesetztem Gebrauch für gesundheitsgefährlich und verweist es in die Apotheke. Es folgen zum Schluſs Angaben über gesetzliche Maſsregeln anderer Staaten bei dem Verkehre mit Saccharin. (ÖU. 1889. Sep. 1—10. 16/5.) SACHSSE.

P. Kulisch, *Analysen von 1888er Rheingauer Mosten.* Vf. teilt die Öchslegrade, der Zuckergehalt u. Säuregehalt von 123 Rheingauer Mosten aus verschiedenen Gemarkungen u. von verschiedenen Traubensorten mit. (Weinb. 1888. 477; VNa. **3**. 414—16.) PROSKAUER.

Mostuntersuchungen: *Badische Moste.* Diese, aus dem Jahre 1888 stammenden Moste zeigen folgenden Zuckergehalt (Öchslegrade):

a. Bezirk Breisach. Die Moste zeigen 55—86 Öchslegrade; b. Emmendinger 50—82; c. Freiburg 50—75; d. Lörrach 55—80; e. Müllheim 50—84; f. Staufen 60 bis 82; g. Waldshut 56—80.

37 Rieslingsmoste des Jahres 1888 ergaben 42—78 Öchslegrade und 11,70 bis 17,85 ‰ Säure.

Moste aus dem Weingarten der k. k. önolog. und pomolog. Lehranstalt in Klosterneuburg zeigten nach KARL REITLECHNER: von Weifsweintrauben 66—94° Öchsle u. 7,0—14,5 ‰ Säure; von Rotweintrauben 70—96° Öchsle und 6,3—13,7 ‰ Säure. Die Jahrgänge 1888 werden mit denen von 1887 verglichen.

Bei *Siebenbürgener Rebsorten* (1888) wurden 15,5—19,5 % Zucker und 6,7 bis 12 ‰ Säure bestimmt. (Weinl. 1888. 453. 535. 916; VNa. **3**. 416—419.) PROSK.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 4. 27. Juli.

Übersichten.

Bodenkunde. **Die Mikroorganismen des Bodens** von **Robert Sachsse.** I. Die Lehre von den Mikroorganismen des Bodens hat in den letzten Jahren so vielfache Erweiterungen erfahren, daſs es den Lesern unseres Blattes vielleicht erwünscht ist, einen kurzen Überblick über dieselbe, verbunden mit dem nötigen Quellennachweis, zu erhalten. Nach ihren Wirkungen können wir diese Organismen in drei Gruppen teilen, erstlich solche, welche oxydierend auf die Bodenbestandteile wirken, zweitens solche, deren Wirkung sich mehr reduzierend oder zerstörend äuſsert, drittens solche, durch deren Thätigkeit der Gehalt des Bodens an Wertbestandteilen vermehrt wird. Was zunächst die oxydierende Wirkung anlangt, so kann diese in zweierlei verschiedener Richtung erfolgen. Organismen können oxydierend wirken dadurch, daſs sie die organischen Substanzen des Bodens assimilieren und die assimilierten Stoffe dann durch Atmung, zur Erzeugung der ihnen nötigen Wärme und Energie, zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Oder aber, sie können oxydierend wirken dadurch, daſs sie Sauerstoff nach auſsen abscheiden. Erstere könnte man intracellular, letztere extracellular wirkende Organismen nennen.

Bleiben wir zunächst bei den intracellularen Oxydationen stehen, so haben wir vor allem den Fall der gewöhnlichen Verwesungsfermente, die auf Kosten kohlenstoffhaltiger Substanz assimilieren und atmen. In einzelnen Fällen haben sich indes die Organismen einem auf den ersten Blick recht sonderbar scheinenden Atmungsmaterial angepaſst, durch dessen Verbrennung die nötige Wärme erzeugt wird. Hierher gehören zunächst die von WINOGRADSKY (**88.** 1035) beschriebenen Eisenbakterien, welche kolonieenweise in gallertartigen, intensiv rostrot gefärbten Scheiden stecken. Diese Scheiden findet man von ihrem zelligen Inhalt entleert, massenweise in den ockerartigen Absätzen von Eisenquellen, aber auch mitten in den als Raseneisenerz, Sumpferz etc. bekannten Gesteinsbildungen, so daſs diese geradezu auf diesem Wege entstanden zu sein scheinen und als Gesteine phytogenen Ursprungs bezeichnet werden dürfen. Die Eisenbakterien brauchen zu ihrer Entwickelung und zu ihrem Leben Eisenoxydulcarbonat, welches sie dann zu Oxyd oxydiert in die massenhaft produzierten gallertartigen Scheiden übergehen lassen. Physiologisch läſst sich der Prozeſs nur als Atmungsprozeſs deuten, wobei das Oxydul das Atemmaterial, das Oxyd das Atmungsprodukt ist.

Ähnlich merkwürdige Verhältnisse finden wir bei den sog. Schwefelbakterien, die, schon längst bekannt, als weiſsliche, seidig flockige Massen in Schwefelquellen, gewissen Abwässern von Fabriken etc. umherschwimmen oder den Boden bedecken. Ausgezeichnet sind diese Organismen dadurch, daſs ihre Zellen zeitweise mit Körnchen angefüllt sind, welche aus amorphem Schwefel bestehen. Man hat die Schwefelbakterien bisher als Ursache für die Bildung des Schwefelwasserstoffes der Schwefelquellen angesehen. Indes hat ebenfalls WINOGRADSKY (**88.** 1034) gezeigt, daſs das gerade Gegenteil hiervon der Fall ist. Die Schwefelbakterien produzieren nicht den Schwefelwasserstoff, sondern sie konsumieren ihn, verbrennen ihn erst partiell zu Wasser und Schwefel, welcher sich in den Zellen ablagert, dann vollständig zu

Schwefelsäure, welche austritt und mit den Carbonaten des umgebenden Wassers Sulfate bildet. Sind keine Carbonate mehr vorhanden, so hört auch die Verbrennung des Schwefels zu Schwefelsäure auf. Physiologisch ist dies ebenfalls ein auf Erzeugung von Wärme und Energie gerichteter Atmungsprozefs, bei welchem H_2S Atmungsmaterial, und Schwefelsäure Atmungsprodukt ist. Diese Darstellung von WINOGRADSKY ist zunächst nicht ganz unwidersprochen geblieben. OLIVIER (**88.** 1035. 1100) hat dagegen eine andere, mit der älteren Auffassung mehr im Einklang stehende Ansicht geltend gemacht (Bild. von Schwefelwasserstoff, Schwefelcyanammonium, Kohlenoxysulfid), und möglicherweise spielen auch die freilich noch unfertigen Untersuchungen DE REY-PAILHADE's (**88.** 1085) auf diesem Gebiete eine Rolle. Nach demselben soll in vielen Pflanzen- und Tiergeweben ein Philothion genannter Stoff vorkommen, der imstande ist, Schwefel in der Kälte in Schwefelwasserstoff zu verwandeln.

Zu den intracellularen Oxydationen durch Atmung könnte man, wie beiläufig bemerkt sein mag, auch die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure durch die Essigmutter rechnen, wobei der Alkohol kein schlimmeres Atmungsmaterial für diese Organismen wäre, als etwa der Schwefelwasserstoff für die Schwefelbakterien. Vor allem aber kann man dazu wenigstens gewisse Nitrifikationsfermente oder Bakterien rechnen. Es wäre ja denkbar, dafs hier ein ganz ähnlicher Fall wie bei den Schwefelbakterien vorliege. Wie diese den aufgenommenen Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure verbrennen und letztere als Sulfat ausscheiden, so könnten die Nitrifikationsbakterien Stickstoffwasserstoff oder Ammoniak aufnehmen und dieses als Nitrat ausscheiden. Wie dort der Prozefs mit dem Fehlen von Carbonaten in der Umgebung aufhört, so hört bekanntlich auch die Nitrifikation mit dem Fehlen von Carbonaten auf, wobei die Deutung der hierbei stattfindenden physiologischen Prozesse in dem einen wie dem anderen Falle zunächst gleich unmöglich ist.

Indes ist der Beweis, dafs der gröfsere Teil der im Erdboden auftretenden Salpetersäure als direkte Folge von Fermentwirkung anzusehen sei, immer noch nicht exakt geführt, trotz der vor etwa 10 Jahren publizierten Versuche von SCHLOESING, MÜNTZ, WARINGTON u. a. Letztere beweisen nur, dafs die Nitrifikation unterbleibt, wenn durch Gebrauch antiseptischer Mittel die allgemeinen Verwesungserscheinungen unterdrückt werden, und somit steht nichts im Wege, die Nitrifikation als beiläufige Folge der Verwesung anzusehen, hervorgerufen etwa durch die bei der Verwesung wie bei jeder Oxydation stattfindende Ozonbildung. Bestärkt wird man in einer solchen Auffassung durch zweierlei. Einmal durch das Fehlschlagen aller Verss., richtige Nitrifikationsfermente zu isolieren u. rein zu züchten. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Arbeiten von ADAMETZ (**87.** 168), von WARINGTON (**88.** 1034) und von FRANK (**86.** 837). Dann durch die Thatsache, dafs wahrscheinlich die gröfsten Anhäufungen von Nitraten, die wir überhaupt auf der Erde kennen, die Salpeterlager an der Westküste von Südamerika, die den wirtschaftlich so bedeutungsvollen Chilesalpeter liefern, ohne Mitwirkung von Fermenten auf rein anorganischem Wege entstanden sein müssen. Über die Bildung dieser Lager hat OCHSENIUS (**87.** 1265) sehr interessante, auf eigenen Beobachtungen gegründete Mitteilungen gemacht. Sie sind hiernach entstanden durch Einwehung der leichtesten Teile des Küstenguanos in Salzsümpfe, d. h. in konzentrierte Lsgg. von Kochsalz, Bittersalz, Magnesiumchlorid, Boraten etc., alles Substanzen, die wir als antiseptische Mittel ersten Ranges kennen, und in denen daher eine organische Thätigkeit, wie sie die Nitrifikationsfermenthypothese verlangt, kaum vorauszusetzen ist. Die Erklärung für die Bildung der Salpetersäure ist hier wahrscheinlich in der übermäfsigen elektrischen Spannung der Atmosphäre und der dadurch bewirkten Ozonbildung zu suchen, gerade wie in unserem Ackerboden eine mäfsige Ozonbildung, hier durch die als Verwesung bezeichnete Oxydation hervorgerufen, die hauptsächlichste Ursache der Nitrifikation sein mag.

Damit soll indes die Existenz aller und jeder Nitrifikationsfermente nicht ge-

leugnet, nur deren ausschliefsliche Bedeutung bekämpft werden. Ein sehr interessantes Nitrifikationsferment werden wir sofort bei den intracellularen Oxydationen kennen lernen, zu denen wir uns nun wenden.

Sollen aufserhalb des Organismus Oxydationen bewirkt werden, so kann dies nur infolge ausgeschiedenen Sauerstoffs, also infolge des Assimilationsprozesses geschehen, denn dafs jener oxydierend wirken kann, auch wenn er wirklich keine Spur von Ozon enthalten sollte (vgl. **89**. 597), wird sich ebenfalls gleich zeigen. Indes konnte man bisher der Assimilation als oxydierend wirkenden Prozefs deshalb keine gröfsere Bedeutung für die im Boden obwaltenden Verhältnisse beilegen, weil die Sauerstoffentwickelung nach den allgemein geltenden Anschauungen an Licht und Chlorophyll gebunden war, somit die dadurch hervorgerufenen Oxydationen höchstens an der äufsersten Oberfläche stattfinden konnten. In den sog. Purpurbakterien hat man indes bereits Wesen gefunden, die hier eine Ausnahme bilden. Es sind dies Organismen, die von einem im Protoplasma verteilten Farbstoff rot gefärbt sind, aber nach ENGELMANN (**89**. I. 80) keine Spur von Chlorophyll enthalten und trotzdem namentlich in den ultraroten Strahlen, physiologisch im Dunkeln, deutlich Sauerstoff entwickeln. Hiernach darf man sich allerdings nicht mehr wundern, wenn weitere Organismen gefunden werden, welche irgendwie gefärbt, oder auch farblos, die Eigenschaften besitzen, im Dunklen Kohlenstoff zu assimilieren und Sauerstoff zu entwickeln. Der bisher für allgemein gehaltene Satz, dafs die Sauerstoffausscheidung aller Pflanzen an die Einwirkung der sichtbaren Strahlen gebunden sei, ist nach diesen Unterss. ENGELMANN's unrichtig. Ein solcher Organismus ist denn auch bereits gefunden. HUEPPE hat (**87**. 1512) in Bestätigung einer Mitteilung von HERÄUS nachgewiesen, dafs gewisse farblose Bakterien im Dunklen aus kohlensaurem Ammoniak ein der Cellulose sehr nahestehendes Kohlehydrat herzustellen vermögen, wobei sich Sauerstoff ausscheidet, der allerdings nicht wahrnehmbar wird, weil er sofort zur Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure verbraucht wird. Hier hätten wir allerdings einen Organismus vor uns, der nach zweierlei Richtungen das höchste Interesse verdient, einmal als echtes spezifisches Nitrifikationsferment dann, als weiterer Beweis, neben den Purpurbakterien, gegen einen bisher als unbeschränkt geltenden Satz der Physiologie. (Schlufs folgt in Nr. 5.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. C. Damien, *Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes unter gewöhnlichen Bedingungen und unter veränderlichem Druck.* Ein Kästchen von 6 cm Länge, 4 cm Breite und 3,5 cm Höhe ist in zwei Abteilungen geteilt und von einem vergoldeten Messingdeckel verschlossen; die Temperatur der beiden Abteilungen wird durch zwei Thermometer angezeigt, welche die untere Seite des Messingdeckels berühren. Der auf seinen F. zu untersuchende Körper wird in dünner Schicht auf den Deckel gethan; das Kästchen läfst man sodann von einem Luftstrom durchstreichen, der etwa die Temperatur des F. besitzt, bis die ganze M. geschmolzen ist. Hierauf leitet man in eine der beiden Abteilungen kaltes W., so dafs die Substanz auf der einen Hälfte des Decksls gerade erstarrt, während sie auf der anderen noch flüssig ist. Hierauf liest man die beiden Thermometer ab, deren Angaben um weniger als $^1/_2{}^0$ differieren müssen, und nimmt das Mittel. Der Vers. läfst sich natürlich sofort beliebige Mal wiederholen. Indem man die beiden Abteilungen des Kästchens durch zwei konzentrische Cylinder ersetzt und den Deckel mit einem starkwandigen, mit einigen Glasfenstern versehenen Gehäuse versieht, wird der Apparat dazu geeignet, den Einfluſs starken Druckes auf den F. zu studieren. Paraffin u. Wachs wiesen eine Er-

höhung des F. um 0,0281 und 0,0203° pro Atmosphäre auf. (Cr. **108**. 1159 bis 61. [3/6.*].) NERNST.

W. Will u. **G. Bredig**, *Einfache Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen.* Während die Gefrierpunktserniedrigung in der kurzen Zeit, seitdem man sie zur Molekulargewichtsbestimmung zu verwerten gelernt hat, so zahlreich in Gebrauch genommen wurde, ist die zweite analoge Methode, das Molekulargewicht eines gelösten Körpers aus der Dampfdruckerniedrigung zu bestimmen, wegen der Schwierigkeit derartiger Messungen nur vereinzelt angewendet worden. Vff. haben nun einen Apparat konstruiert, welcher letztere Bestimmung zu einer äufserst einfachen macht und auf einem von J. WALKER (**88**. 1322) kürzlich benutzten Prinzip beruht. Als Lösungsmittel dient Alkohol, der naturgemäfs zur Gefrierpunktsmethode nicht zu verwenden ist. Ein konstanter, langsamer Luftstrom wird mittels Aspirators der Reihe nach durch einen Trockenapparat, eine Bleirohrspirale, einen mit der zu untersuchenden Lsg. von bekanntem Gehalt angefüllten gewogenen Kugelapparat, einen zweiten gewogenen, der reinen A. enthält, ein kleines leeres U-Röhrchen und eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. Trockenapparat, Bleirohrspirale, die beiden Kugelapparate und U-Röhrchen werden mittels eines Wasserbades auf konstanter Temperatur gehalten. Die Kugelapparate besitzen, wie in nebenstehender Zeichnung dargestellt, neun Kugeln; der Luftstrom tritt in die erste Kugel *a* oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche ein, damit das Zuleitungsrohr durch ausgeschiedene feste Substanz sich nicht verstopfe. Wie bei WALKER ergiebt sich das Molekulargewicht *M* der gelösten Substanz zu:

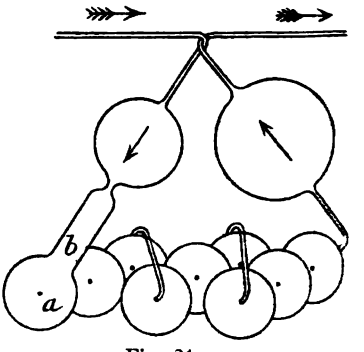


Fig. 21.

$$M = \frac{46 \cdot p \cdot s'}{100 \cdot s''};$$

darin bedeuten 46 das Molekulargewicht des A., s' und s'', bezw. die Gewichtsabnahmen der beiden Kugelapparate, p die Anzahl Gramme gel. Substanz auf 100 g A.; es ergiebt sich somit *M* aus lauter direkt durch Wägung bestimmbaren Gröfsen. Die mitgeteilten Messungen, welche 14 Stoffe umfassen, differieren von den berechneten Werten um 8% im Mittel; der Apparat arbeitet somit mit einer für die meisten Zwecke ausreichenden Sicherheit. Eine Fortsetzung der Unters. steht in Aussicht. (B. **22**. 1084—92. 13/5. I. Chem. Lab. Berlin.) NERNST.

P. Chroustchoff, *Über die elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen und ihre Anwendung auf chemische Statik.* Vf. hat nach der elektrometrischen Methode die Leitfähigkeiten *k* folgender Lsgg. bestimmt, wobei er nach dem Vorgange von BOUTY als Einheit die Leitfähigkeit einer äquivalenten Chlorkaliumlsg. wählt. Leider beziehen sich seine Zahlen für die verschiedenen Lsgg. nicht auf dieselbe, sondern auf die daneben stehenden, zufälligen Temperaturen.

Konzentration 1 Äquivalent pro Liter.

	t	*k*		*t*	*k*
KCl	—	1,0000	$^1/_2 SrCl_2$	18,4°	0,6917
$^1/_2 MgCl$	18,4°	0,6254	$^1/_2 BaCl_2$	22,5°	0,7181
$^1/_2 MgCl_2$	26,8°	0,6370	$^1/_2 ZnCl_2$	20,4°	0,5649

Konzentration 1 Äquivalent pro Liter.

	t	k		t	k
$^1/_2 CuCl_2$	22,3°	0,5798	KNO_3	21,8°	0,8258
NaBr	18,0°	0,7636	$^1/_2 SrN_2O_6$	18,4°	0,5314
KBr	18,0°	1,0327	$^1/_2 SrN_2O_6$	25,3°	0,5404
NaJ	19,3°	0,8372	$^1/_2 K_2CrO_4$	20,9°	0,8012
KJ	18,6°	1,0524	CH_3COONa	19,2°	0,4300
$^1/_2 K_2SO_4$	20,0°	0,7123	CH_3COOK	18,8°	0,6477
$^1/_2 K_2SO_4$	23,1°	0,7158	$^1/_2(CH_3COO)_2Zn$	19,6°	0,1513
$^1/_2 KHSO$	20,8°	0,8229	$^1/_2(CH_3COO)_2Pb$	19,4°	0,0682
$^1/_2 MgSO_4$	18,2°	0,2921	$^1/_2 C_4H_4Na_2O_6$	18,9°	0,3947
$^1/_2 MgSO_4$	23,6°	0,2972	HCl	21,1°	2,9953
$^1/_2 ZnSO_4$	19,5°	0,2627	HNO_3	18,4°	2,9577
$^1/_2 CuSO_4$	18,4°	0,2605	$^1/_2 H_2SO_4$	21,1°	1,9458
$^1/_2 CuSO_4$	25,4°	0,2610	$^1/_2 C_2O_4H_2$	21,2°	0,5858
$^1/_2 CdSO_4$	17,8°	0,2404	$^1/_2 C_4O_6H_6$	18,2°	0,0726
$^1/_2 CdSO_4$	20,0°	0,2403	CH_3COOH	18,6°	0,0137

Konzentration $^1/_2$ Äquivalent pro Liter.

	t	k		t	k
$^1/_4 ZnCl_2$	21,15°	0,6609	$^1/_4 K_2CrO_4$	21,3°	0,8305
$^1/_4 CuCl_2$	20,4°	0,6522	$^1/_2 CH_3COONa$	19,4°	0,4927
$^1/_4 BaCl_2$	21,0°	0,7643	$^1/_4(CH_3COO)_2Zn$	19,6°	0,2224
$^1/_4 Na_2SO_4$	22,7°	0,5834	$^1/_4(CH_3COO)_2Pb$	19,6°	0,1014
$^1/_4 Na_2SO_4$	23,8°	0,5835	$^1/_4(CH_3COO)_2Cu$	18,8°	0,1057
$^1/_4 K_2SO_4$	21,2°	0,7590	$^1/_4 HCl$	18,8°	3,1585
$^1/_4 MgSO_4$	22,4°	0,3524	$^1/_4 H_2SO_4$	18,8°	1,9708

Konzentration $^1/_8$ Äquivalent pro Liter.

	t	k		t	k
$^1/_8 ZnCl_2$	21,0°	0,7044	$^1/_8(CH_3COO)_2Pb$	20,0°	0,1381

Eine Anzahl obiger Salze ist bereits von F. KOHLRAUSCH untersucht worden, mit dessen Zahlen die des Vf.'s ziemlich gut übereinstimmen.

Sodann hat Vf. eine Anzahl Gemische von K_2SO_4 und H_2SO_4 untersucht; das Leitungsvermögen derselben ist keineswegs das Mittel aus dem der getrennten Salze, weil eben zwischen diesen Stoffen eine chemische Einw. stattfindet. In dem Vf. aus dem Leitungsvermögen unter der Annahme, dafs in wss. Lsg. die Reaktion:

$$10K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 9K_2SO_4$$

vor sich gehe, berechnet, wieviel in obigem Gemisch sich saures Salz gebildet hat, gelangt er zu Zahlen, welche mit den von BERTHELOT auf thermochemischem Wege erhaltenen ziemlich gut stimmen. Dies hat übrigens wenig zu bedeuten, denn bei dieser Berechnung macht Vf. aufserdem noch stillschweigend die sicherlich nicht zutreffende Annahme, dafs bei einem Gemisch von $KHSO_4$ und H_2SO_4 die thatsächliche Leitfähigkeit das Mittel aus derjenigen der getrennten Stoffe sei. (Cr. **108**. 1003—6. [13/5.*].) NERNST.

P. Chroustchoff, *Die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen.* Vf. teilt eine Anzahl Messungen an Gemischen äquivalenter Lsgg. eines Salzes und einer Säure mit, um aus der durch die Mischung hervorgebrachten Änderung der molekularen Leitfähigkeit auf die hierbei stattgefunden Reaktionen zu schliefsen. Vf. gelangt über die Teilung einer Basis zwischen zwei Säuren zu ähnlichen Schlufsfolgerungen, wie sie auf anderem Wege von BERTHELOT, OSTWALD, THOMSEN gezogen sind, dafs die

Essigsäure durch die Salzsäure fast völlig verdrängt wird, daſs bei Oxalsäure und Essigsäure eine Teilung der Basis stattfindet etc. (Cr. **108**. 1100—02 [27/5.*].) NERNST.

P. Chroustchoff, *Die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen.* Vf. hat eine Anzahl Gemische äquivalenter Neutralsalzlösungen untersucht, um über die hierbei vor sich gehende doppelte Umsetzung Aufschluſs zu gewinnen. Äquivalente Gemische z. B. von NaBr + KJ und KBr + NaJ sind, wie selbstverständlich, auch bezüglich des Leitungsvermögens identisch. Im allgemeinen liegt das Leitungsvermögen der Mischung unter dem der Bestandteile, woraus Vf. auf die Bildung von Doppelsalzen schlieſsen zu dürfen glaubt. (Cr. **108**. 1161—62. [3/6.*].) NERNST.

P. Chroustchoff und V. Pashkoff, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzgemischen.* Es werden die Zahlen für das Leitvermögen, bezogen auf äquivalente Chlorkaliumlsgg. = 1 gesetzt, von folgenden Gemischen mitgeteilt, welche sämtlich aus zwei Salzen mit einem gemeinschaftlichen Bestandteile bestehen, bei denen also eine doppelte Umsetzung ausgeschlossen ist.

	t	Beob.	Mittl. Leitfähigkeit
$^1/_2(KCl + {}^1/_2 ZnCl_2)$	19,8°	0,7632	0,7824
$^1/_2(KCl + {}^1/_2 MgCl_2)$	21,9°	0,8007	0,8127
$^1/_2(KCl + {}^1/_2 BaCl_2)$	21,5°	0,8388	0,8591
$^1/_2(KCl + {}^1/_2 CuCl_2)$	21,7°	0,7605	0,7899
$^1/_2(KCl + KJ)$	19,6°	1,0235	1,0262
$^1/_2(KCl + KBr)$	18,4°	1,0138	1,0164
$^1/_3(2KCl + KBr)$	18,1°	1,0097	1,0109
$^1/_2({}^1/_2 ZnCl_2 + {}^1/_2 BaCl_2)$	21,3°	0,6395	0,6415
$^1/_2({}^1/_2 ZnCl_2 + {}^1/_2 CuCl_2)$	20,5°	0,5752	0,5724
$^1/_2({}^1/_2 MgCl_2 + {}^1/_2 CuCl_2)$	26,5°	0,6048	0,6084
$^1/_2({}^1/_2 MgCl_2 + {}^1/_2 ZnCl_2)$	21,8°	0,5925	0,5952
$^1/_2({}^1/_2 MgCl_2 + {}^1/_2 BaCl_2)$	21,8°	0,6542	0,6718
$^1/_2({}^1/_2 BaCl_2 + {}^1/_2 CuCl_2)$	21,9°	0,6225	0,6489
$^1/_2(KJ + NaJ)$	18,9°	0,9414	0,9448
$^1/_2(KCl + {}^1/_2 K_2SO_4)$	21,9°	0,8478	0,8562
$^1/_2(KNO_3 + {}^1/_2 SrN_2O_6)$	25,6°	0,6715	0,6881
$^1/_2({}^1/_2 K_2Cr_2O_6 + {}^1/_2 K_2SO_4)$	21,6°	0,7606	0,7568
$^1/_2({}^1/_2 K_2SO_4 + {}^1/_2 MgSO_4)$	24,2°	0,4877	0,5065
$^1/_2({}^1/_2 K_2SO_4 + {}^1/_2 CuSO_4)$	25,4°	0,4584	0,4865
$^1/_2({}^1/_2 K_2SO_4 + {}^1/_2 ZnSO_4)$	20,5°	0,4594	0,4875
$^1/_2({}^1/_2 K_2SO_4 + {}^1/_2 CdSO_4)$	20,3°	0,4449	0,4763
$^1/_2({}^1/_2 MgSO_4 + {}^1/_2 CuSO_4)$	25,8°	0,2800	0,2791
$^1/_2({}^1/_2 MgSO_4 + {}^1/_2 ZnSO_4)$	20,6°	0,2797	0,2774
$^1/_2({}^1/_2 CuSO_4 + {}^1/_2 ZnSO_4)$	19,4°	0,2621	0,2616
$^1/_2({}^1/_2 ZnSO_4 + {}^1/_2 CdSO_4)$	19,5°	0,2513	0,2515
$^1/_2({}^1/_2 CdSO_4 + {}^1/_2 MgSO_4)$	19,5°	0,2677	0,2662
$^1/_2({}^1/_2 CdSO_4 + {}^1/_2 CuSO_4)$	19,6°	0,2507	0,2504
$^1/_2({}^1/_2 ZnSO_4 + {}^1/_2 ZnAc_2)$	20,1°	0,2086	0,2426
$^1/_2(KAc + NaAc)$	19,0°	0,5345	0,5389
$^1/_2(NaAc + {}^1/_2 ZnAc_2)$	19,4°	0,2718	0,2907
$^1/_2(KAc + {}^1/_2 ZnAc_2)$	19,8°	0,3674	0,3995
$^1/_2(NaAc + {}^1/_2 PbAc_2)$	20,0°	0,2426	0,2491
$^1/_2({}^1/_2 ZnAc_2 + {}^1/_2 PbAc_2)$	19,7°	0,1169	0,1098

Man ersieht aus obiger Tabelle, daſs die beobachtete Leitfähigkeit in den meisten Fällen unter der mittleren liegt (d. h. derjenigen, welche sich ergeben würde, wenn die Salze im Gemisch ebenso gut leiteten wie für sich allein) in einzelnen Fällen aber

gleich der mittleren ist. Vff. weisen darauf hin, daſs bei den ersteren Gemischen ein Salz den einen Bestandteil bildet, welches anhydrisch krystallisiert, bei den letzteren hingegen die Salze mit Krystallwasser krystallisieren, heben aber selber hervor, daſs diese Regelmäſsigkeit durchaus nicht allgemein zutrifft.

So wertvoll auch die Bereicherung ist, welche die so überaus wichtige Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit von wss. Lsgg. durch die obigen experimentellen Arbeiten von CHROUSTCHOFF erfahren hat, so muſs Ref. doch darauf hinweisen, daſs, wie aus des Vf.'s theoretischen Betrachtungen hervorgeht, demselben die neuere Entw. der Elektrolyse gänzlich unbekannt geblieben ist. Es ist freilich schwer verständlich, wie dem Vf. z. B. die Arbeiten von ARRHENIUS über die Mischung zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion (W. **30**. 51. — C. **88**. 847) haben entgehen können. Auf Grund derselben erklären sich die von Vff. in obiger Tabelle mitgeteilten Zahlen ganz vortrefflich. Nach ARRHENIUS bleibt bei der Mischung zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion die Leitfähigkeit dann ungeändert, wenn dieselben im gleichen Dissociationszustande sind, d. h. wenn ihre Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration parallel ansteigt. Dies ist z. B. der Fall bei den Mischungen KCl + KJ, $^1/_2CuSO_4$ + $^1/_2ZnSO_4$ etc. Wenn hingegen der Dissociationszustand in den beiden Elektrolyten verschieden ist, wie es z. B. bei KCl + $^1/_2ZnCl_2$ etc. der Fall ist, so muſs bei der Mischung, den Beobachtungen der Vff. entsprechend, die Leitfähigkeit abnehmen. Auf die angedeutete Weise erklärt sich das von den Vff. gefundene Verhalten der Mischungen ganz ungezwungen, während die von ihnen zugezogene Eigenschaft der Salze, mit oder ohne Krystallwasser zu krystallisieren, mit der Leitfähigkeit wohl kaum irgendwie zusammenhängt. (Cr. **108**. 1162—64. [3/6.*].) NERNST.

Wilh. Hecht u. **M. Conrad**, *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.* 1. Abhandlung. *Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung.* In der Absicht, späterhin die Affinitätseigenschaften der Alkyle u. der halogenen Elemente zu untersuchen, haben Vff. in dieser vorbereitenden Arbeit die Geschwindigkeit der Einw. von Methyljodid auf Natriumäthylat studiert, besonders von dem Gesichtspunkte aus, ob für diese Reaktion das Gesetz der Massenwirkung gültig ist. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus einer einfach normalen alkoh. Natriumäthylatlsg. u. einer n-fach normalen alkoh. Methyljodidlsg., befand sich innerhalb eines Wasserbades von konstanter Temperatur in gut verschlossenen kleinen Flaschen. In bestimmten Zeiträumen wurde eine derselben in ein gemessenes Quantum von $^1/_5$ normaler Salzsäure geschüttet und mit Natriumäthylatlsg. zurücktitriert, woraus sich die im Verlaufe der betreffenden Zeit gebildete Äthermenge ergiebt. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk., berechnet unter Zugrundelegung der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = r(A-x)(B-x),$$

wo A und B die ursprünglich vorhandene Mengen der reagierenden Bestandteile bedeuten, ergab sich innerhalb einer Versuchsreihe in guter Übereinstimmung; ebenso wurde die Geschwindigkeit der Ätherbildung durch eine innerhalb gewisser Grenzen gehaltene Änderung der aktiven Menge des Methyljodids im Sinne des GULDBERG-WAAGE'schen Gesetzes beeinfluſst.

Besonders eingehend wurde der Einfluſs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht; es ergaben sich bei den folgenden Temperaturen die daneben stehenden Geschwindigkeitskonstanten k:

	k		k
0°	0,001 680	18°	0,014 63
6°	0,003 542	24°	0,030 10
12°	0,007 348	30°	0,062 50.

Man erkennt sofort, daſs den eine arithmetische Reihe bildenden Temperatur-

angaben ziemlich annähernd eine in geometrischer Progression steigende Reihe von Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht. (ZP. **3**. 450—75. 21/5. Lab. Forstlehranstalt Aschaffenburg.) NERNST.

L. Th. Reicher, *Beziehung zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitungsfähigkeit.* (Maa. **15**. 108—12. 13/5. — C. **89**. I. 530.) NERNST.

K. Fuchs, *Über Liebreich's toten Raum und das Glühen des Platins in Alkoholdämpfen.* Vf. geht von der Ansicht aus, dafs in einem Fl.- oder Gasgemenge das Mengenverhältnis der Bestandteile an der freien Oberfläche oder an den Berührungsflächen mit der Wand infolge der daselbst wirkenden Molekularkräfte ein anderes sei als im Innern. Daraus wird die Möglichkeit abgeleitet, dafs zuweilen in der Grenzschicht chemische Prozesse ausbleiben, die im Innern des homogenen Gemenges vor sich gehen, und umgekehrt. Als Beispiel für den ersten Fall meint Vf. die von LIEBREICH (**87**. 108. **89**. I. 775) beobachteten Erscheinungen ansehen zu dürfen; ein Beispiel für den zweiten Fall soll die längst bekannte Thatsache liefern, wonach Alkoholdampf und Sauerstoff sich unter geeigneten Umständen nur an der Grenzfläche des glühenden Platins vereinigen. (RPh. **25**. 255—61. 8/6. Prefsburg.) NERNST.

S. Pagliani, *Über einige Ableitungen aus der Theorie von van't Hoff über das chemische Gleichgewicht in Systemen, die in verdünntem Zustande gelöst sind.* (Gz. **19**. 235—51. — C. **89**. I. 834.) BORNTRÄGER.

G. Gore, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Lösungen mittels der Volta'schen Wage* (**89**. I. 565). Die D. der Lsgg. von HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaCl, Na_2CO_3, NH_3 mit Hilfe der VOLTA'schen Wage bestimmt, stimmen mit den auf gewöhnlichem Wege ermittelten überein. (ChN. **59**. 243—44. 24/5.) FRIEDHEIM.

G. Th. Gerlach, *Über die von J. A. Groshans aufgefundenen Densitätszahlen.* Übersicht über die Arbeiten von GROSHANS und daran sich anschliefsende, teils die Arbeiten ergänzende, teils beschränkende Betrachtungen, bez. derer auf das Original verwiesen werden mufs (cfr. **89**. I. 320. 1230. 1567.) (ZA. **28**. 290—314.) FRIEDH.

Sydney Young, *Über die Dampfspannungen des Chinolins.* Vor vier Jahren haben RAMSAY und der Vf. bei Beschreibung ihres Verfahrens zur Erhaltung konstanter Temperaturen, Tafeln über die Dampfspannungen von verschiedenen reinen Fll. von 0—360° gegeben. Eine derselben, Methylsalicylat, giebt weniger zufriedenstellende Resultate als die anderen, und es wird vorgeschlagen, dafür Chinolin einzusetzen. Es werden Bestimmungen der Dampfspannungen des Chinolins beschrieben und eine Tabelle für jeden Grad zwischen 180 und 240° gegeben. (LChS. [4/6.]; ChN. **59**. 298. 21/6.) SACHSSE.

Sydney Young, *Dampfspannungen und spezifische Volume ähnlicher Verbindungen von Elementen mit Bezug auf die Stellung dieser Elemente im periodischen Systeme.* Es sind Bestimmungen der Dampfspannungen und der spez. Volume von den vier Halogenderivaten des Benzols u. von dem Benzol selbst innerhalb weiter Temperaturgrenzen gemacht worden. Benzol, Fluorbenzol und Chlorbenzol sind auf ihre kritischen Punkte 288,5°, 286,55° und 360,8° erhitzt worden. Es wurde ferner gezeigt, dafs, wenn man die vier Halogenderivate bei solchen Temperaturen vergleicht, dafs ihre Dampfspannungen gleich sind, die absoluten Temperaturen und auch die spez. Volume in einem konstanten Verhältnis zu einander stehen, welches auch immer der gewöhnliche Druck ist. Vergleicht man indes Benzol mit einem seiner Halogenderivate, so findet man, dafs diese einfachen Beziehungen nicht bestehen, das Verhältnis der absoluten Temperaturen von Benzol und Fluorbenzol wird sehr genau durch die Gleichung $R' = R + ct$ ausgedrückt, in welcher R' das Verhältnis bei einem Drucke ist, für welchen die entsprechende Temperatur des Fluorbenzols t ist, R = 0,0838 u. c = 0,000 031 3.

Vergleicht man die spezifischen Volume von Benzol und Fluorbenzol bei Temperaturen, welche Drucken entsprechen, die in allen Fällen den kritischen Drucken der beiden Fll. proportional sind, so findet man die Verhältnisse der Volume sehr konstant. Wenn ferner die spezifischen Volume bei absoluten Temperaturen verglichen werden, welche in allen Fällen den absoluten kritischen Temperaturen proportional sind, so findet man die Verhältnisse der Volume wieder nahe konstant. Aber die beiden Vergleichsmethoden sind nicht gleichwertig, und sie können nicht beide genau sein. Es kann nämlich nicht einmal für annähernd genau angesehen werden, daſs die absoluten Temperaturen, welche Drucken entsprechen, die immer proportional den kritischen Drucken sind, selbst proportional sind den absoluten kritischen Temperaturen. Überdies sind die Werte, welche nach den beiden Vergleichsmethoden erhalten werden, nicht ganz dieselben, und für zwei chemisch unähnliche Körper können die Werte beträchtlich abweichen. Es ist zur Zeit unmöglich mit Gewiſsheit zu sagen, welche Vergleichsmethode die besten Resultate giebt, aber Vf. ist geneigt, anzunehmen, daſs die Vergleichung bei proportionalen oder entsprechenden Drucken am genauesten ist.

Fluor, Chlor, Brom und Jod gehören zu derselben Gruppe in der periodischen Tabelle. Die Wirkung der Substitution eines dieser Elemente für ein anderes in den Verbb. des Typus, C_6H_5R, ist mit Bezug auf das Verhältnis zwischen Dampfspannung, Temperatur und spezifisches Volum sehr einfach. Wird aber Wasserstoff für eins der Halogene substituiert, so sind die dadurch entstehenden Veränderungen viel gröſser. (LChS. [4/6*.]; ChN. **59**. 298. 21/6.) SACHSSE.

Berthelot und **Petit**, *Verbrennungswärme des Kohlenstoffes in verschiedenen Zuständen.* Der *amorphe Kohlenstoff* wurde aus Holzkohle gewonnen, die nach hinreichender Zerkleinerung mit kochender Salzsäure, Fluorwasserstoff und Chlor in der Weiſsglut behandelt und dann in dem PERROT'schen Ofen geglüht wurde. Das Prod. war H-frei und enthielt nur noch 0,66% Asche. Die Verbrennung von 1 g ergab im Mittel von sechs Versuchen 8137,4 Cal., was für C_2 (= 12 g amorphen C) + O_4 = C_2O_4 + 97,65 Cal. ergiebt. Die Zahl ist dieselbe bei konstantem Druck und konstantem Volum.

Der *krystallisierte Graphit*, aus Guſseisen, wurde mit Salzsäure gereinigt, er enthielt 0,21 Asche und 0,02 Wasserstoff und ergab in diesem Zustande für 1 g 7899,7 cal. Um ihn von der Spur H zu befreien, wurde er einen Augenblick an der Luft auf Rotglut erhitzt. Es wurde nunmehr im Mittel von fünf Verss. 7901,2 cal. gefunden, was für C_2 (= 12 g Graphit) + O_4 = C_2O_4 + 94,81 Cal. ergiebt.

Vom Diamant wurden krystallisierte (Cap-)Diamanten und schwarze, sog. Bortdiamanten untersucht. 1 g der ersten Sorte ergab im Mittel 7859,0 cal. oder C_2 (= 12 g Diamant) + O_4 = C_2O_4 + 94,31 Cal. Die Bortdiamanten ergaben +94,34 Cal. (Cr. **108**. 1144—48. [3/6.*].) SACHSSE.

Gouy, *Verbreiterung der Spektrallinien der Metalle.* Bekanntlich erfahren die Spektrallinien der Metalle eine bei Spektralapparaten mit groſser Dispersion deutlich sichtbare Verbreiterung, wenn man die Dampfentwickelung des Metalles verstärkt. Vf. hat nun eine Anzahl Metalle im elektrischen Bogenlicht zum Verdampfen gebracht und das Phänomen der Verbreiterung in dem von einem ROWLAND'schen Gitter geliefertem Spektrum untersucht; er findet in den meisten Fällen eine symmetrische Zunahme der Linienbreite; nur einzelne Linien des Natriums und Kaliums zeigten eine bemerkenswerte Ausnahme, indem hier die Verbreiterung einseitig nach der *roten* Seite des Spektrums erfolgte. Da ein dazwischen liegender Fall sich nicht vorfand, unterscheidet Vf. zwischen den symmetrischen und unsymmetrischen Spektrallinien; zu den ersteren gehören die Mehrzahl der Linien der Metalle; zu den letzteren von den Na-Linien 616, 569, 515, 498, 475, 466; von den K-Linien 581, 534, 510, 495, 486.

Übrigens ist, was dem Vf. nicht bekannt zu sein scheint, obiges Phänomen mittels einer ungleich feineren Methode (hohe Interferenzen) kürzlich von Ebert (**88.** 704) untersucht worden. (Cr. **108.** 1236—38. [17/6.*].) NERNST.

Organische Chemie.

G. Gustavson und **N. Demjanoff**, *Über die Bromide des Pentamethylens und Tetramethylens.* Durch Zers. des Pentamethylendiamins mittels salpetersauren Silberoxyds entsteht das *Pentamethylenglykol* (K. 260°). Dasselbe wird durch Bromwasserstoffsäure in *Pentamethylenbromid* (K. 204—206°) übergeführt. In analoger Weise entsteht Tetramethylenbromid (K. 188—190°). (Jpr. **39.** 542—43. 21/6. [6/5.] Moskau. Landw. Akad.) WISLICENUS.

H. Kiliani, *Über Aldehydgalaktonsäure, ein neues Analogon der Glykuronsäure.* Galaktosecarbonsäure wird durch HNO_3 in die entsprechende zweibasische Säure übergeführt (**89.** I. 463), als Nebenprodukt entsteht die zugehörige Aldehydsäure, oder vielmehr ihr Lakton: $HOC.CH(OH).CH(OH).\underset{\underset{O}{|}}{CH.CH(OH.)CO}$, also das Analogon des Glykuronsäureanhydrids (THIERFELDER, **89.** I. 152). Dafs der Körper ein Lakton ist, folgt aus der neutralen Rk., dafs er Aldehydgalaktonsäure und nicht eine Ketonsäure ist, folgt aus der quantitativ verlaufenden Oxydation zur Carboxylgalaktonsäure mittels Bromwasser. Voraussichtlich lassen sich noch andere dieser auch physiologisch interessanten Aldehydsäuren aus den zugehörigen Hydroxysäuren gewinnen.

Lakton der Aldehydgalaktonsäure (Formel s. o.) scheidet sich (mit 10% der Galaktosecarbonsäure) aus dem Oxydationsgemisch (**89.** I. 463) ab, wenn dasselbe einige Tage über CaO steht, Prismen oder dicke Tafeln, F. 205—206° u. Zers., Hydrazon, $C_{16}H_{16}N_2O_6$, mkr. Säulen, wl. in W., F.166° u. Zers. Das Lakton reduziert sehr stark alk. Culsg. (B. **22.** 1385—86. 24/6. [21,5.] München). WAGNER.

Eduard Valenta, *Über das Palmkernöl und dessen Zusammensetzung.* Es wurden aus fünf verschiedenen Proben die Fettsäuren dargestellt; deren F. schwankte von 25—28,5°, die Verseifungszahl von 258—265, die Jodzahl von 10,3—17,5. Die verschiedenen Öle des Handels enthalten 7—58% freie Fettsäuren. Die hohe Verseifungszahl des Öles beweist, dafs nicht, wie irrtümlich angenommen wird, dasselbe nur aus Palmitin und Oleïn bestehe, da in diesem Falle die Verseifungszahl etwa 215 sein müfste. Die Fettsäuren sind Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure. Den Hauptanteil an der Zers. nimmt die Laurinsäure, wodurch im Verein mit dem Vorhandensein von Capron-, Capryl- und Caprinsäure erklärt wird, dafs die Eigenschaften des Öles denen des Kokosnufsöls sehr ähnlich sind. (ZAng. 1889. 334—37.) BODLÄNDER.

Woldemar Wwedensky, *Über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Paraldehyd.* Um den von G. WAGNER (Ž. **16.** 348) aufgestellten Grundsatz: „*Die Befähigung der sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, sich mit den Zinkalkylen zu verbinden, wird durch die Anwesenheit der Carbonylgruppe in den ersteren bedingt,*“ zu prüfen, hat Vf. mit dem Paraldehyd Verss. angestellt, welcher keine Carbonylgruppe besitzt. Die Voraussetzung wurde in sofern bestätigt, als Jodäthyl und Zink mit Paraldehyd nur so wenig sekundären Butylalkohol liefert, dafs man seine Bildung dem entstehenden Acetaldehyd zuschreiben kann. (Jpr. **39.** 538—41. 21.6. Kasan. Lab. SAYTZEFF.) WISLICENUS.

E. von Meyer, *Bemerkung zu einer Abhandlung von Hanriot und Bouveault.*

Einer Bemerkung der genannten Vff. gegenüber wahrt sich E. v. MEYER die Priorität für die Erkennung der Konstitution der aus Natrium und Propionitril entstehenden Natriumverb. $C_6H_9NaN_2$ und der Verb. $C_6H_{10}N_2$. (Jpr. **39**. 544. 21/6. [21/5.] Leipzig.) WISLICENUS.

Chase Palmer, *Über die Konstitution des Allylcyanids.* Aus Allylbromid, $CH_2:CH.CH_2Br$, entsteht leicht das Cyanid, welches durch Alkali weiter in feste Crotonsäure, $CH_3.CH:CH.COOH$, übergeht. Es scheint also beim Übergange in das Cyanid zugleich die doppelte Bind. an anderer Stelle einzutreten. PINNER hat angenommen, es entstände zunächst β-Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.COOH$, aus dieser durch Aufnahme von H_2O, β-Oxybuttersäure, $CH_3.CH(OH).CH_2.COOH$, und erst aus dieser feste Crotonsäure, $CH_3.CH:CH.COOH$. Vf. liefs nun auf in Eis gekühltes Allylcyanid (5 g), welches im gleichen Volum trockenen CS_2 gelöst war, allmählich 11,8 g über H_2SO_4 destilliertes Brom treten, destillierte den CS_2 im Vakuum ohne äufsere Wärme ab und rektifizierte das entstandene Dibrombuttersäurecyanid bei 13 mm Druck (K. 110° u. teilw. Zers.). 12 g desselben wurden in 20 ccm 90% igem A. gelöst, bei 5° mit HCl gesättigt und am nächsten Tage nochmals mit HCl behandelt.

Das Prod. wurde auf Eis gegossen, ein sich abscheidendes Öl erwies sich als α-β-Dibrombuttersäureester, in dem α-β-Buttersäureamid gelöst war. Dasselbe blieb bei der Destillation im Vakuum zurück. Aus seinen Verss. schliefst Vf., dafs schon dem Allylcyanid die Formel $CH_2.CH:CH.CN$ zukomme, und verweist auf die Thatsache, dafs bei Einw. von Zinkmethyl auf Allyljodid bei Ggw. von Natrium hauptsächlich β-Butylen, statt Normalbutylen, entsteht (H. I. 144)

$$2CH_2:CH.CH_2J + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3.CH:CH.CH_3 + ZnJ_2.$$

Allylcyanid entsteht aus Allylbromid (100 g) und gesättigter wässeriger KCN-lsg. (54 g in 33 ccm W.) mit 66% des berechneten, wenn das Gemisch unter häufigem Schütteln 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur steht. Allylchlorid gab nach 5 Wochen nur 11%, Allyljodid nach gleicher Zeit 16% des berechneten. *Allylbromid* wurde nach GROSSHEINTZ (H. I. 204) dargestellt, der Allylalkohol (50 g) tropfte in das auf 110° erwärmte Gemisch von KBr (155 g), H_2SO_4 (75 ccm) u. W. (75 g), das Allylbromid destillierte sofort ab. Erhalten wurden 60 g Bromid. *α-β-Dibrombuttersäureamid* $CH_2.CHBr.CHBr.CONH_2$; Tafeln aus h. W. oder h. Bzl., wl. in k. W., ll. in A. u. Ä., F. 150—151°. (AmCh. **11**. 89—93. Febr. (Juli 1888). TUFT's College. Mass.) WAGNER.

Samuel E. Philipps, *Synthese des Harnsäure.* Vf. hatte 1877 die Ansicht aufgestellt, dafs Harnsäure ein Tartronsäurediureïd sei, u. findet, dafs die von BEHREND und ROOSEN (**88**. 596 und **89**. I. 784) bewirkte Synthese der Harnsäure seine Ansichten unterstützt. Vf. schlägt vor, die dadurch gewonnenen Gesichtspunkte für die Synthese des Caffeïns nutzbar zu machen. (ChN. **59**. 279.) BODLÄNDER.

Ira Remsen und **A. F. Linn**, *Untersuchungen über die Sulfophtaleïne. I. Sulfofluoresceïn und verwandte Verbindungen.* In Fortsetzung der Verss. von REMSEN und HAYES (**87**. 1497) fanden Vff., dafs ihre dazu verwendete o-*Sulfobenzoësäure* das saure Ammonsalz derselben ist, nämlich $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_3NH_4\end{matrix}$, was inzwischen auch FAHLBERG und BARGE (**88**. I. 627) feststellten. Die Substanz war anscheinend früher nicht analysiert, für o-Sulfobenzoësäure wurde sie gehalten, weil sie nach Überführung in das Bariumsalz mit K_2CO_3 das K-salz der o-Sulfobenzoësäure lieferte. Das Kondensationsprod. — das früher als Sulfofluoresceïn bezeichnet wurde — halten Vff. für das Ammonsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3H$, zu gleichem Ergebnis kamen FAHLBERG und BARGE (l. c.). Das *Sulfofluoresceïn*

haben Vff. indessen auch erhalten, die Dioxybenzoylbenzolsulfosäure geht beim E hitzen auf 185° in dasselbe über, gleichzeitig entsteht o-Sulfobenzoësäure.

$$2(OH)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3H = C\begin{cases} C_6H_4<^{OH}_{O} \\ C_6H_4<OH \\ C_6H_4.SO_2 \\ O\text{——}| \end{cases} + C_6H_4<^{COOH}_{SO_3H} + H_2O.$$

Die Bildung würde der von Fluoresceïn aus Monoresorcinphtaleïn (Dioxybenzo benzoësäure) entsprechen.

Dioxybenzoylbenzolsulfosäure wandelt sich beim Erhitzen über 120° in Su fluoresceïn um, $(C_{13}H_9O_6S)_2Ba + 6H_2O$, gelbliche, monokline Platten, l. in k. W., in h. W.: *Sulfofluoresceïn*, $C_{19}H_{12}O_6S + H_2O$, dunkelrotbraun, wl. in h. W. u. h. ll. in Alkali, die Lsgg. fluoreszieren intensiv, Säuren scheiden wieder ab, zuweilen gelben, rasch rotbraun werdenden Flocken. Zur Darst. erhitzt man Dibenzoylben sulfosäure mehrere Stunden auf 185°, bis kein W. mehr entweicht, wäscht mit k. W löst in mäſsig konz. KHO-Lauge u. fällt nach eventuellem Filtrieren mit verd. H_2SO

Die Unters. wird fortgesetzt. (AmCh. **11**. 73—80. Febr. Baltimore. John Hopki University.) WAGNER.

Ira Remsen, *Bemerkung zu der Abhandlung: „Über die o-Sulfobenzoësäure u einige Derivate derselben“*. Vf. verweist anläſslich der im Titel genannten Arbeit v FAHLBERG und BARGE (**89**. I. 627) auf seine vorstehend referierte. Weiter s Benzoesäuresulfinid (Sacharin) mit verd. HCl leicht in das saure Ammonsalz d o-Sulfobezoësäure übergehen. Unter Verwendung dieser Thatsache wurden im kä lichen *Sacharin* 40—45% Sulfinid und über 50% p-Sulfamidobenzoësäure gefunde (B. **22**. 1185. 27/5. [8/5.].) WAGNER.

Ad. Claus und **Nils Davidsen**, *Über die Chlor-p-toluylsäuren* Ausgehend v o-Chlor-p-toluidin haben Vff. nach der SANDMEYER'schen Rk. *o-Chlor-p-methylbenzonit* (F. 61—62°) u. daraus durch Verseifung die *o-Chlor-p-toluylsäure*, $C_6H_3COOH^1Cl^2CH_3$ dargestellt (wl. in W., Nadeln, F. 155—155,5°). Die Säure ist identisch mit der v FILETI und CROSA (Gz. **16**. 269) durch Oxydation von Chlorcymol erhaltenen Säu Die Alkalisalze sind in W. sll. und krystallisieren aus mit Ä. überschichtetem A Calcium- und Bariumsalze sind ebenfalls ll. in W., das Silbersalz unl. Das Am der Salze bildet säulenförmige Nadeln (F. 182°). Durch Nitrierung entste *a-m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure* (Blättchen, F. 180°) und *Dinitro o-chlor-p-toluylsäu* $C_6H_4.COOH^1Cl^2NO_2^3.CH_3^4.NO_2^5$ (Nadeln, F. 233°).

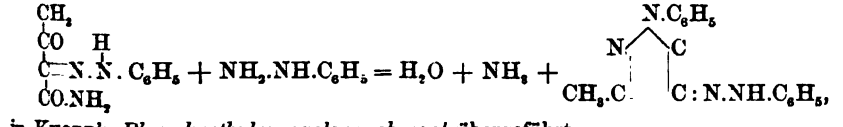
Aus m-Chlor-p-toluidin erhielten Vff. *m-Chlor-p-tolunitril* (F. 48—48,5°), *m-Chlor-p-toluylamid*, $C_6H_3.CONH_2^1.Cl^3CH_3^4$, (silberglänzende Blättchen) und die schon bekannte *m-Chlor-p-toluylsäure* (F. 199°), deren Äthylester eine obstartig riechende Fl. vom K. 149—150° ist. (Jpr. **39**. 491—98. 21/6. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

C. Loring Jackson und **W. S. Robinson**, *Über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol* (vergl. **88**. 851 u. 1172, sowie **89**. II. 73). Das Einwirkungsprod. ist *Bromdinitrophenylmalonsäureester*, es wird also ein Br durch Wasserstoff, ein zweites durch den Malonsäurerest ersetzt. Die Ausbeute beträgt nur $32^1/_2$% des berechneten, eine Erklärung für den Verlauf des Reaktion können Vff. noch nicht geben. Die Verb. liefert leicht ein Na-Salz, $C_6H_2Br(NO_2)_2.CNa(COOC_2H_5)_2$, ein Cu-Salz scheint nach der Formel $HOCu_2[C_6H_2Br(NO_2)_2C(COOC_2H_5)_2]_3$ zusammengesetzt. Durch Einw. von Anilin auf den Bromdinitrophenylmalonsäureester wird das Br-Atom durch den Anilinrest ersetzt, es entsteht Anilidodinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_5NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH(COOC_2H_5)_2$, der gleichfalls ein Na-Salz bildet. Verseifungsverss. blieben bis jetzt resultatlos, ebenso Verss. über Spaltung durch HCl.

Bromdinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_2Br(NO_2)_2 . CH(COOC_2H_5)_2$, blafsgelbe, flache Nadeln, F. 75—76°, verpufft bei höherer Temperatur, wl. in k., ll. in h. A., ll. in Ä., Bzl., Eisessig, sll. in Chlf., zl. in CS_2 u. Aceton, kl. in Lg. u. W. Scheint aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. teilweise unverändert wieder auszufallen, die wss. Lsg. giebt mit $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ dunkelziegelroten, mit $MgSO_4$ rostfarbenen, mit $Zn(C_2H_3O_2)_2$ dunkelchromorangen, mit basischem Bleiacetat sehr dunkel ziegelroten, mit neutralem Bleiacetat gelben und mit $CuSO_4$ tief goldgelben Nd. Die Lsgg. in Alkalien sind rot; Na-Salz (s. o.) aus der alkoh. Lsg. des Esters und Na_2CO_3-Lsg. u. Verdunsten; dunkelrotes Pulver, ll. in W., A., Ä., die wss. Lsg. wird durch CO_2 zersetzt. Zur Darst. des Esters mischt man 20 g Tribromdinitrobenzol in Ä. gelöst und 16 g Malonsäureester in 100—150 ccm A. gelöst mit 2,4 g Na in Form von Äthylat, filtriert die rote Fl. nach drei oder mehr Stunden vom BrNa ab, säuert mit verd. H_2SO_4 an und filtriert ausgeschiedenes Na_2SO_4 ab. Beim Verdunsten des Ä. fällt unverändertes Tribromdinitrobenzol und der gesuchte Ester aus. In der Mutterlauge bleibt ein Öl, aus welchem nach freiwilligen Verdunsten des A. noch etwas Ester ausfällt. Zur Trennung vom Tribromdinitrobenzol wird mit wenig h. A. gelöst u. der Ester durch Zusatz von verd. wss. NaOH in das l. Na-Salz übergeführt, durch verd. H_2SO_4 abgeschieden u. aus h. A. umkrystallisiert. *Anilidodinitrophenylmalonsäureester* (s. o.), beim Mischen der Komponenten in der Kälte (2 Mol. Anilin) und folgendes kurzes Erwärmen, flache gelbe Nadeln aus A., F. 118°, wl. in k. A., leichter in h. A., l. in Ä. und CS_2, ll. in Bzl., Eisessig, Aceton, sll. in Chlf., wl. in W. und Lg., Na-Salz, $C_6H_2(C_6H_5NH)(NO_2)_2CNa(COOC_2H_5)_2$, ähnelt dem Na-Salz des Bromdinitroesters und wird analog dargestellt. (AmCh. **11**. 93—105. Febr. Cambridge USA., Havard College.) WAGNER.

L. Gattermann und **P. Jacobson**, *Notiz zur Geschichte des Primulins.* In seiner Mitteilung (**89**. II. 75) hatte GREEN, der Entdecker des *Primulins*, aufser sachlichen auch persönliche Bemerkungen gegen die Vff. ausgesprochen, denen er die Berechtigung zum Studium des Primulins nicht zugestehen will. In ihrer Widerlegung dieser Ansicht teilen Vff. mit, dafs GATTERMANN mit PFITZINGER die Unters. fortführen wird (vgl. **89**. II. 74). (B. **22**. 1372—74. 24/6. [16/5.] Göttingen.) WGR.

R. Leuckart und **W. Holtzapfel**, *Über Axobenzolacetessigsäureamid.* Aus *Axobenzolacetessigester*, $\frac{CH_3.CO}{H_5C_2OOC}>C=N-NH.C_6H_5$, entsteht durch NH_3 das Amid. Dasselbe ist zwar nicht verseifbar, selbst konz. KHO-Lauge wirkt im Rohr nicht ein, wird aber durch Zn-Staub u. verd. KHO in Anilin u. Essigsäure gespalten und durch Phenylhydrazin nach:



in KNORR's *Phenylmethylpyrazolonaxobenzol* übergeführt.

Axobenzolacetessigsäureamid, $CH_3.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.NH_2$, gelbe Nadeln aus A., ll. in Ä. und h. A., l. in KHO, F. 144,5°. (B. **22**. 1406—9. 24/6. [31/5.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Peter T. Austen, *Über Diamidosulfocyanbenzolhydrat.* Das aus Dinitrobrombenzol und Rhodankalium entstehende Dinitrosulfocyanbenzol wurde mit Sn u. HCl reduziert.

Diamidosulfocyanbenzolhydrat, $C_6H_3(NH_2)_2SCN.H_2O$, graurote Nadeln aus h. W., Zersetzungspunkt 180°; $C_6H_3(NH_2)_2SCN(HCl)_2SnCl_2$, Nadeln. Beim Verdunsten der wss. Lsg. des Chlorhydrates tritt selbst im Vakuum oder im Wasserstoffstrom Zers. ein. (AmCh. **11**. 82—83. Febr.) WAGNER.

K. Elbs und **O. Hoermann**, *Über Diphenoltrichloräthan und p-Dioxystil* Schon TER MER hat das Diphenyltrichloräthan, $(C_6H_4OH)_2CH.CCl_3$, mit Zink und NH_3 zu einem *Dioxydiphenyläthylen* reduziert (B. 7. 1261), dasselbe hat die Formel des *p-Dioxystilbens*, $(OH)^4.C_6H_4.CH^1 = CH^1.C_6H_4(OH)^4$, denn es bei der Oxydation seines Acetylderivates p-Oxybenzoësäure und entsteht auch p-Dinitrostilben. Mit Diazosulfosäuren giebt es wegen Ersetzung der p-Stelle Hydroxyl nur schwierig Azofarbstoffe; alkoh. NH_3 wirkt nicht ein. Aus dem p-oxydiphenyltrichloräthan haben Vff. durch Salpetersäure in Eisessig ein gelbes troprod (F. 159°, Acetylverb., F. 197°), durch Salpeterschwefelsäure eine Tetranitro (F. 252°) erhalten. Beide Verbb. sind saurer Natur und explodieren beim Erhi Das *Diamido-p-dioxydiphenyltrichloräthan* krystallisiert aus A. in farblosen Na welche über 95° verkohlen und sowohl in Säuren als auch Alkalien ll. sind. geben in einer Anmerkung eine genaue Vorschrift zur Darst. von *p-Diamidost* aus dem Nitroprod. durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. (Jpr. **30**. 498— 21/6. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

C. Graebe, *Synthese des Euxanthons*. Vf. hat das *Euxanthon*, $CO<\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}>$ durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von *β*-Resorcylsäure Hydrochinoncarbonsäure und nachfolgende Destillation erhalten. Die Darst. entspri der Darst. von Diphenylenketonoxyd, $CO<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$, aus Salicylsäure (PERKIN H. 100). Nähere Mitt. folgt. (B. **22**. 1405—6. 24/6. [31/5.] Genf. Univ.-Lab.) WGR.

Wilhelm Wislicenus und **Arthur Koetzle**, *Über Derivate des Diketohydrinde* Das früher (**88**. 1158) beschriebene Diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$, bildet Phenylhydrazin ein Dihydrazon, $C_9H_6(N_2H.C_6H_5)_2$, welches in Nadeln, F. 171°, k stallisiert u. durch Eisenchlorid in einer Lsg. von konz. H_2SO_4 blaugrün gefärbt wi Das Dioxim, $C_9H_6(NOH)_2$, bildet feine Nädelchen und zers. sich bei 225°. Aus d gleichfalls früher erwähnten Isonitrosodiketohydrinden entsteht durch Hydroxylam das *Triisonitrosodiketohydrinden*, $C_6H_4.C_3(NOH)_3$, F. 197°. Benzaldehyd kondensi sich mit Diketohydrinden zu einem Benzylidenderivat, $C_6H_4.C_3O_2(= CH.C_6H_5)$, 150—151°. Beim Kochen mit W. erleidet Diketohydrinden folgende Veränderun

$$2C_9H_6O_2 = C_{18}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Das Kondensationsprod. krystallisiert in gelblichen Täfelchen, F. 206—208°, un giebt intensiv rot bis violett gefärbte Salze. Brom wirkt substituierend. Es entstehe zwei gelbe Derivate: $C_{18}H_9O_3Br$ (F. 195—196° zers., alk. löslich) und $C_{18}H_8O_3Br_2$ (F. 241—342°, unl. in Alkali). (A. **252**. 72—79. 21/6. [21/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

Wilhelm Wislicenus und **Arthur Koetzle**, *Über die Einwirkung von Propionsäureester auf Phtalsäureester* (*Synthese von Hydrindenderivaten*). Wenn man Natrium, Phtalsäureester u. Propionsäureester zusammen erwärmt, so bildet sich neben Kohlensäureester die Natriumverb. des *Methyldiketohydrindens:*

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_2<\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} + Na_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix} + CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa + H_2.$$

Die Natriumverb. ist rot gefärbt und scheidet mit Säuren das *β-Methyl-α-γ-diketohydrinden* (kleine Pyramiden, F. 84—85°) ab. Es ist viel beständiger als das methylfreie *Diketohydrinden* (**88**. 1158) und destilliert unter 16 mm Druck bei 150°. Das Monohydrazon schm. bei 162—164°, das Dioxim bei 116—117°. Durch Brom wird die Verb. in das Bromid, $C_6H_4(CO)_2CBr.CH_3$ (F. 90—91°) übergeführt. Aus der roten Natriumverb. u. Jodmethyl wurde das *Dimethyldiketohydrinden*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$,

erhalten (F. 107—108°, K. 250°). Das Dihydrazon bildet gelbliche Prismen (F. 184—187°). (A. **252**. 80—87. 21/6. [21/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) WISLICENUS.

O. Wallach. *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. X. Abhandlung. Über die Bestandteile einiger ätherischer Öle.* Nach BRÜHL (**88**. 444. 521) sind die im Lorbeeröl und Pfefferminzöl vorkommenden KW-stoffe Lauren und Menthen von den vom Vf. beschriebenen Terpenen verschieden, was nach Vf. bezüglich des ersteren gilt, während die Unterss. über das Menthen noch nicht abgeschlossen sind. Des weiteren wurden andere mit besonderen Namen belegte KW-stoffe mit bekannten Terpenen identisch gefunden, und sind die Resultate folgende: 1. *Lorberblätteröl* (D^{20}. 0,924; n_D 20° 1,47429, links drehend). In demselben wurden geringe Mengen *Pinen*, ferner *Cineol* nachgewiesen, während das Lauren BRÜHL's nicht gefunden werden konnte. Schon die erste Fraktion war sauerstoffhaltig, und deutete auch der bei 176° liegende K. der Hauptmenge mehr auf Cineol als auf ein neues Terpen. 2) *Lorberbeerenöl.* Aus einem gewonnenen Pinennitrolbenzylamin (F. 122—123°) ergab sich die Anwesenheit von Pinen; aufserdem wurde noch Cineol nachgewiesen, so dafs also „das Lauren" BRÜHL's nicht existiert und die Eigenschaften auf Verunreinigungen mit Cineol zurückzuführen sind. Hierbei erwähnt Vf., dafs die refraktometrische Methode zur Feststellung von Körpern in äth. Ölen unter Umständen in die Irre führen kann, und sind chemische Hülfsmittel immer vorher anzuwenden. So haben z. B. Cineol, die Terpene $C_{10}H_{16}$ und das Cymol, $C_{10}H_{14}$, ziemlich übereinstimmende Refraktionsäquivalente, so dafs bei einem durch Cymol verunreinigten Orangenschalenöl dieses durch den Brechungsexponent nicht bemerklich gemacht würde. 3. *Olibanumöl* (Linksdrehung, D^{20}. = 0,8720). Das in demselben vorhandene Oliben wurde mit dem *Links-Pinen* als identisch gefunden. Nebenbei fanden sich noch geringe Mengen Dipenten, was aber auch infolge Überhitzens beim Fraktionieren sich gebildet haben konnte. 4. *Elemiöl* (D^{20}. 0,900; Brechungsexponent n_D^{20}. 1,48592). Es fanden sich Phellandren, Dipenten, grofse Mengen höher siedender Polyterpene und sauerstoffhaltiger Prodd. und aufserdem zarte Krystallnadeln, die wahrscheinlich zu dem Amyrin (VESTESBERG, **87**. 803) in Beziehung stehen. 5. *Salbeiöl.* Dasselbe enthält in seinen niedrig siedenden Anteilen ein Gemenge von Pinen und Cineol, während der Hauptteil aus dem noch näher zu untersuchenden *Salviol* (K. 201—204°) besteht. 6. *Macisöl* (rechts drehend). Die ersten unbedeutend links drehenden Fraktionen (K. bis 165°) enthalten Pinen, und zwar wahrscheinlich + und − Pinen, in Neutralisation; aufserdem wurde aus der Fraktion 175—180° Dipenten isoliert. Über die höher sdd. rechtsdrehenden Anteile des Macisöls sind weitere Unterss. nötig. (A. **252**. 94—105. 21/5. [14/3.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Wallach *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle XI. Abhandlung. Neues über Isomerieverhältnisse innerhalb der Terpengruppe.* Die bei der Rk. von Nitrosochlorid-Additionsprodd. der Terpene mit organischen Basen entstehenden *Nitrolaminbasen* zeigen interessante Isomerieverhältnisse, welche einen weiteren Einblick in die Terpene gestatten. A. In der *Limonen-* und *Dipentenreihe* giebt Limonen mit Amylnitrit, Eisessig und Salzsäure ein Gemenge von zwei isomeren, durch ihre physikalischen Eigenschaften sich wesentlich voneinander unterscheidenden Körpern, welche mittels Chlf. in *α-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}NOCl$ (F. 103—104°, monosymmetrische Krystalle, l. in kaltem Chlf., unl. in Methylalkohol) und *β-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}NOCl$ (F. 100° Linkskörper, bezw. 106° Rechtskörper, wollige Nadeln) getrennt werden können. Die Lagg. dieser Nitrosochloride drehen entweder stark nach rechts oder stark nach links, je nachdem die letzteren aus Rechts- oder Linkslimonen gewonnen werden. Die hierbei entstehenden *α-* und *β*-Verbb. zeigen übereinstimmende FF. und Krystallisationsfähigkeit, sie führen bei der Umsetzung mit Basen zu genau denselben Nitrolaminen, so dafs man das *α-* und das *β*-Limonennitrosochlorid als chemisch identische und nur physikalisch isomere Körper ansehen kann.

Solche Nitrolaminbasen erhielt Vf. folgende, wobei immer die α-Verb. zur Anwend kam: 1. *Piperidinbasen*, $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$, a) aus *Linkslimonen* erhalten 2 Kör α-*Nitrolpiperidin* (F. 93—94°, rhomb. Krystalle, links drehend) und β-*Nitrolpip din* (F. 110—111°, monosymm., rechts drehend), b) aus *Rechtslimonen* die 2 Kör α-*Verbindung* (F. 93—94°, rhomb, +) und β-*Verbindung* (F. 110—111°, —), wo sich ergiebt, daſs aus durchaus einheitlichen aktiven Substanzen zwei neue, charakterisierte Verbb. von entgegengesetztem Drehungsvermögen entstehen kön so daſs aus zwei genau korrespondierenden + und — Verbb. (+ und — Limo wiederum je zwei sich genau entsprechende Körper (also 4 Basen) hergestellt we können. 2. *Anilide*, $C_{10}.H_{16}.NONH.C_6H_5$, aus α-*Limonennitrosochlorid*, wobei e falls aus + und — Nitrosochlorid je zwei Anilide (α- und β-Verbb.) entstehen, welchen Vf. diejenige mit α- bezeichnet, welche bezüglich ihres Rotationsvermög der Muttersubstanz (d. h. dem α-Nitrosochlorid) am nächsten kommt: a) α-*Ani* (F. 112—113°, Drehung ungefähr 100° + oder —, farblose Krystalle), b) β-*An* (F. 153—154°, Drehung ungefähr 80°, wollige Nadeln). 3. *Benzylaminba* $C_{10}.H_{16}.NONHCH_2C_6H_5$: a) α-*Limonennitrolbenzylamin* (F. 93°, Nadeln, + oder drehen im gleichen Sinne wie die betreffenden Limonene, ihre Salze dagegen e gegengesetzt. b) β-*Verbindungen*: noch nicht rein dargestellt. B. *Dipentenverb dungen*: Durch gegenseitige Neutralisation der korrespondierenden Verbb. von e gegengesetztem Rotationsvermögen lassen sich nun wieder zwei Reihen *inakti* Körper darstellen, so daſs also *sechs* isomere Modifikationen für jede Nitrolaminb innerhalb der Limonengruppe vorhanden sind. So geben Rechts-α-piperidid (F. 93—9 und das Links-α-Piperidid (F. 93—94°) zusammen α-*Dipentennitrolpiperidin* (F. 15 monosymm., inaktiv). Analog entsteht das β-*Dipentennitrolpiperidin* (F. 152°, inakti aus den + und — Limonenbasen (F. 110°), welche auch sämtlich vom Vf. direkt a dem KW-stoff Dipenten gewonnen wurden. Es werden noch beschrieben: 1. α-D pentennitrosochlorid (F. 103—104°), 2) α-Dipentennitroanilin (F. 125—126°, inaktiv 3. β-Dipentennitrolanilin (F. 149°, Nädelchen), 4. α-Dipentennitrolbenzylamin (F 109—110°, monosymm.), und werden sich diese beiden Reihen von Dipentenverbb mit der Traubensäure und der inaktiven Weinsäure vergleichen lassen, wenn d weiteres Studium die Isomerie der α- und β-Nitrolamine als eine nur physikalisch darlegen wird. C. *Pinenreihe*: Rechts- und Linkspinen liefern dieselben Nitrolamin basen, wodurch also die aktiven Pinene sich erheblich von den aktiven Limonen unterscheiden. Charakteristisch für das Pinen ist das *Pinennitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{16}.NO.NH.CH_2.C_6H_5$ (F. 122—123°, rhombisch-hemiëdrisch, farblose Krystalle, inaktiv). D. *Terpinenreihe*: *Terpinennitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{16}.NO.NH.C_7H_7$ (F. 137°, weiche, atlasglänzende Blättchen). E. *Sylvestenreihe*: *Sylvestrennitrolbenzylamin* (F. 71—72°). Schlieſslich zeigt folgende Tabelle der Eigenschaften der verschiedenen Nitrolbenzylamine die Verwendbarkeit der Nitrolaminbasen zur Unterscheidung von Terpenen: *Nitrolbenzylamine*:

aus	Drehungsvermögen	F.	Form
Pinen	0	122—123°	rhomb.-hemiëdr. Prismen.
Limonen α	+ oder —	92—93°	spröde Nadeln
Dipenten α	0	109—110°	monosymmetrische
Terpinen	0	137°	weiche atlasglänzende Blätter
Sylvestren	+	71—72°	groſse Prismen.

(A. **252**. 106—36. 21/5. [14/3.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Wallach, *Über die Molekularrefraktion des Camphens.* Zur Feststellung, ob Camphen, wie BRÜHL (**88**. 444. 521) angiebt, ein gesättigter Körper ist, führte Vf. die Bestimmung der Molekularrefraktion von einem Pinen und von Mischungen von Camphen und Pinen aus, welche Mischungen durch die Anwesenheit des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erhalten werden. Die gefundenen Molekularrefraktionen waren unter Zugrundelegung der LORENZ'schen Formel: 43,77; 43,74; 43,92, letztere von reinem Pinen. Da diese Zahlen keine bedeutende Abweichung zeigen, so stimmt wohl auch die Molekularrefraktion des Camphens mit der des Pinens überein, so daſs also Camphen kein gesättigter Körper ist, was auch dem chemischen Verhalten desselben entspricht. Schlieſslich bemerkt noch Vf., daſs die gefundenen Molekularrefraktionen für Pinen mit der nach der BRÜHL'schen Formel berechneten immer um etwa 0,4 abweichen, woraus geschlossen wird, daſs die Unterschiede in den Molekularrefraktionen der Terpene nicht lediglich durch ein Mehr oder Weniger von Äthylenbindungen abhängen, sondern daſs auch noch sonstige Kohlenstoffverkettungen das Brechungsvermögen der Substanzen beeinflussen können. (A. **252**. 136—40. 21/5. [14/3.] Bonn. chem. Univ.-Lab.). WACHTER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. XII. Abhandlung.* **O. Wallach** und **Eug. Conrady**, *Über das Rotationsvermögen einiger Terpenderivate.* Nach Entdeckung des dem Rechtslimonen entsprechenden Linkslimonen, also zweier sich korrespondierender Verbb. von entgegengesetztem Drehungsvermögen, wurden von Vff. vor allem diejenigen krystallisierenden Terpenderivate auf ihr optisches Verhalten näher untersucht, welche voraussichtlich genau entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen konnten. Aufserdem sollte der Einfluſs der Substitution gewisser Elemente und Radikale auf die Drehung geprüft werden, und schlieſslich galt es, nach den Verhältnissen zu forschen, welche bei Verknüpfung aktiver Substanzen verschiedenen Charakters, z. B. + Base und — Säure oder + Base und + Säure eintreten würden. Vff. beschränkten sich darauf, die Drehung der betreffenden Substanzen für eine meist geringe Konzentration und für ein Lösungsmittel (meist Chlf., sonst verd. A.) festzustellen. Die optischen Beobachtungen und die Bestimmungen vom D. wurden bei 8—10° ausgeführt, und wurden folgende Resultate erhalten, wobei S Gewicht der angewendeten Substanz in g, L Gewicht des Lösungsmittels in g, P = %-Gehalt der Lsg., d = D. der Lösung., t = Temperatur, bei welcher beobachtet wurde; α = der Mittelwert der Ablesungen für den gefundenen Ablenkungswinkel, $[\alpha]_D$ = spezifische Rotation für den Strahl D berechnet nach der Formel $\frac{\alpha \cdot 100}{l. d. p.}$ bedeuten. Die Länge der Flüssigkeitssäule betrug bei allen Verss. 2 dm. 1. *r-Limonen*, $C_{10}H_{16}$ (K. 175—176°), S = 5,056; L = 30,104; p = 14,38%; d = 1,353; t = 8°; α = + 41,57°; $[\alpha]_D$ = + 106,8°; 2. *l-Limonen*, $C_{10}H_{16}$ (K. 175—176°), S = 5,00; L = 30,00; p = 14,3%; d = 1,353; t = 10,5°; α = 40,47°; $[\alpha]_D$ = — 105°. Bei den nun folgenden Verbb. sollen nur mehr die Werte für die aus den gefundenen Zahlen berechnete Rotation, und zwar der Übersicht wegen in tabellarischer Form gegeben werden:

Verbindungen der Limonenreihe:	Dargestellt aus Limonen	
	Links (—)	Rechts(+)
Limonen $C_{10}H_{16}$	[—105°]	[+106,8°]
Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$	— 73,45°	+ 73,27°
α-Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$	—314,8°	+313,4°
β-Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$	—242,2°	+240,3°
α-Nitrolpiperidin $C_{10}H_{16}NON.C_5H_{10}$	— 67,60°	+ 67,75°

Verbindungen der Limonenreihe:	Dargestellt aus Limonen	
	Links (−)	Rechts (+)
β-Nitrolpiperidin	+ 60,18°	− 60,48°
α-Nitrolbenzylamin $C_{10}H_{16}.NO.NH.C_7H_7$	−163,6°	+163,8°
Chlorhydrat des α-Nitrolbenzylamins	+ 83,06°	− 82,26°
Nitrat des α-Nitrolbenzylamins	+ 81,0°	− 81,5°
Rechtstartrat des α-Nitrolbenzylamins	+ 69,6°	− 49,9°
Linkstartrat des α-Nitrolbenzylamins	+ 51,0°	− 69,9°
Carvoxim $C_{10}H_{14}NOH$	+ 39,71°	− 39,34°
Benzoylcarvoxim $C_{10}H_{14}.NO.CO.C_6H_5$	+ 26,47°	− 26,97°
Verbindung der Sylvestrenreihe:		
Sylvestren $C_{10}H_{16}$		+ 66,32°
Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$		+ 18,99°
Dibromhydrat $C_{10}H_{16}.2HBr$		+ 17,89°
Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$		+ 73,74°
Nitrolbenzylamin $C_{10}H_{16}.NO.NH.C_7H_7$		+185,6°
Chlorhydrat des Nitrolbenzylamins		+ 79,2°
Verbindungen der Sesquiterpenreihe:		
Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$		−98,56°
Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}.2HCl$		−36,82°
Dibromhydrat $C_{15}H_{24}.2HBr$		−36,13°
Dijodhydrat $C_{15}H_{24}.2HJ$		−48,00°

Nach diesen Resultaten stimmen die + und − Derivate des Limonens in ihrer Rotationsstärke überein. Eine Umkehr der Drehung trat ein: 1. bei der Salzbildung aus den basischen Verbb., 2. beim Übergang der Nitrosochloride in Carvoxim, 3. bei der Entstehung einer der sich gleichzeitig aus den Nitrosochloriden bildenden isomeren Nitrolpiperidinbasen. Bei den Tartraten hätte man erwarten können, daſs sich die r-Säure und die l-Base im Verhältnis ihrer absoluten Rotationsintensität zum Teil neutralisieren würden, wodurch z. B. bei Vereinigung der r-Säure mit der r-Base eine Steigerung der Drehung erfolgen müſste, was nicht zu bemerken war. Es stimmen also hier nicht diejenigen r- und l-Limonenverbb. überein, welche dieselben Bestandteile aufgenommen haben, sondern es entspricht das r-Tartrat des l-Limonens dem l-Tartrat des r-Limonens und ebenso das r-Tartrat des r-Limonens dem l-Tartrat des l-Limonens. Hinsichtlich der Drehungsumkehr, welche z. B. beim r- und l-Nitrosochlorid sich geltend macht, aus welchen je eine rechts und links drehende Base entsteht, ohne daſs sich diese wieder zu einer neuen inaktiven Verb. vereinigten, hat man bis jetzt noch keine Erklärung. Die Beziehungen zwischen der Zus. der Verbb. und ihrer Drehungsstärke und Richtung sind ebenfalls noch nicht erkannt. Bemerkenswert ist die Erhaltung der + Aktivität der Sylvestrenverbb. Hinsichtlich der Chloride und Bromide erwähnt Vf. schlieſslich das Verhalten von r-Pinen und l-Pinen, von denen die Verbb. des ersteren inaktiv, die des letzteren links drehend sind: Chlorhydrat $[\alpha]_D = -26,3°$; Bromhydrat $[\alpha]_D = -24,6°$, was mit den Angaben Pesci's übereinstimmt. Das l-Pinen wird sonach scheinbar durch Halogenwasserstoffsäuren viel schwerer inaktiviert, wie das r-Pinen, und in der That werden die niedrig sdd. Anteile des Macisöls (K. 165°, inaktiv) beim Einleiten von Bromwasserstoff erheblich linksdrehend. (A. **252**. 141—57. 21/5. [14/3.] Bonn. chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Mitsuru Kuhara, *Spezifisches Volum des Camphers und des Borneols, bestimmt mit annähernder Genauigkeit.* Die Bestimmungen erfolgten durch die Wägung

bestimmter Volume der auf K. erhitzten Körper. Da die Temperaturen der sd. Fll. bei Campher u. Borneol höher liegen als die Dämpfe, die sich aus ihnen entwickeln, so wurden alle Bestimmungen vorgenommen, indem die Substanzen unter höherem Druck, als dem atmosphärischen, auf 205,3, bezw. 209,7° in dem Wiegegefäfs erhitzt wurden, und indem die Gefäfse, nachdem diese Temperaturen eine Zeit lang dauernd erhalten worden waren, geschlossen und gewogen wurden. Es ergab sich dann:

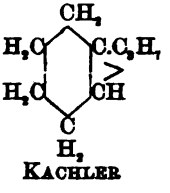
$$D = \frac{W}{V(1+3\beta)T-t},$$

wo W das Gewicht des flüssigen Camphers oder Borneols bei $T = 205{,}3$ oder $209{,}7°$, V das Volum des W. bei der Temperatur t, bei welcher das mit W. gefüllte Gefäfs gewogen worden war, u. 3β den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000 025 4 bedeuten. Es ergab sich für Campher als Mittel aus elf in drei verschiedenen Gefäfsen vorgenommenen Bestimmungen $D^{205.3}_4$. 0,8110 und für Borneol als Mittel aus sechs Bestimmungen $D^{209.7}_4$. 0,8083. Daraus folgt für Campher ein spezifisches Volum von $\frac{152}{0{,}811} = 187{,}42$ und für Borneol $\frac{154}{0{,}8083} = 190{,}5$.

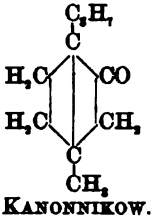
Berechnet man mit Hilfe der KOPP'schen Werte C = 11, H = 5,5 und O = 7,8 beim Borneol als einem Alkohol und O = 12,2 beim Campher als einem Keton die spezifischen Volume, so erhält man für Campher 210,2, für Borneol 216,8. Werte, die besser mit dem experimentellen Befunde übereinstimmen, ergeben sich, wenn man nach L. MEYER annimmt, dafs im Benzolkern 3 C den Wert 11 u. 3 C den Wert 14 haben, dafs H den Wert 3,5 u. O in den Ketonen den Wert 12,2, in den Alkoholen den Wert 7,8 habe; es ergiebt sich dann:

Campher		Borneol	
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
187,2	187,42	189,8	190,5.

Auch in vielen anderen Benzolderivaten findet unter Annahme der MEYER'schen Werte eine bessere Übereinstimmung statt als bei Berechnung nach den KOPP'schen Werten. Da der Campher demnach eine geschlossene Kette von 6 Kohlenstoffatomen enthält, und da der Sauerstoff in ihm ein Ketonsauerstoff ist, und da endlich nach den von KANONNIKOW vorgenommenen Bestimmungen des Refraktionsäquivalentes keine doppelte Bindung im Campher vorhanden ist, so können von den von KEKULÉ, VICTOR MEYER, HLASIWETZ, ARMSTRONG, KACHLER u. KANONNIKOW vorgeschlagenen Strukturformeln nur die beiden letzteren Geltung haben.



KACHLER



KANONNIKOW.

(AmCh. 11. 244—48. Tokio.) BODLÄNDER.

William H. Greene u. Samuel C. Hooker, *Über die Anwesenheit von Lapachosäure im Bethabarraholz.* Das Holz wird wegen seiner grofsen Zähigkeit u. Elastizität von der Westküste Afrikas nach den Vereinigten Staaten importiert. Bei Unters. einer gelben Substanz, welche dessen Poren ausfüllt, fanden Vff., dafs dieselbe neben einem Harz die von PATERNÒ (Gz. 12. 337—92) untersuchte Lapachosäure, $C_{15}H_{16}O_3$, enthält. (AmCh. 11. 267—70.) BODLÄNDER.

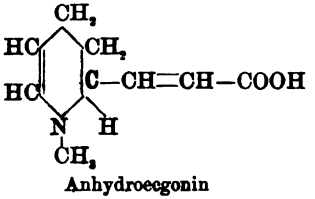
Eug. Lellmann und C. Schleich, *Über p-Diamidodiphenylpiperaxin und die*

Bildung von Farbstoffen aus demselben. Bei der Farbstoffbildung verhält sich
LELLMANN und GELLER (**88.** 1116) das p-Amidophenylpiperidin, $NH_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$, ganz entsprechend dem p-Amidodimethylanilin, $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Die jetzigen Verss. ergaben, daſs auch das p-Diamidodiphenylpipe
$NH_2.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.NH_2$, MORLEY's (B. **12.** 1793) Farbstoffe bilde
entstehen Indophenole bei Oxydation des Chlorhydrates mit $FeCl_3$ bei Ggw.
Phenolen, Indamine mit $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw. von Aminchlorhydraten, eventuell d
Safranin. Auch ein toluylenblauartiger Farbstoff wurde mit m-Toluylendiamin
halten, ein Farbstoff der Methylenblaureihe konnte indessen nicht gewonnen we
Die Darst. des Piperazins wurde verbessert: 100 g Anilin mit 100 g Äthylenb
gelinde erwärmt, nach beendeter Rk. noch 110 g Bromid zugegeben und im La
auf 130—140° erwärmt. Zur Bindung des Br wurde allmählich höchst konz. K
Lauge zugegeben. Äthylenbromid wird im Dampfstrom entfernt, das als Nebe
entstehende Diphenyläthylendiamin mit h. A. oder sehr verd. HCl; Ausb
90—100 g Piperazin aus 100 g Anilin. (B. **22.** 1387—89. 24/6. [22/5.] Tübi
Univ.-Labor.) WAGNER.

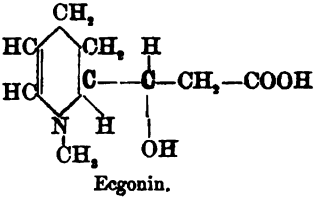
Eug. Lellmann und **H. Reusch**, *Zur Kenntnis des Chinolins und Tetrahy
chinolins.* I. Die Reaktionsfähigkeit des Piperidins gegen aromatische Halogen
derivate (**88.** 1116) erstreckt sich nicht auf *Tetrahydrochinolin.* Auch Coniin
α-Methylpiperidin sind bedeutend weniger reaktionsfähig. Das Tetrahydrochin
wird durch die Nitrogruppe zum Teil zu Chinolin oxydiert. II. Auch Nitrobe
bewirkt leicht im Rohr die Oxydation, langsam schon am Rückflufskühler. III. *P
dochinolinanasulfosäure* wird durch H_2SO_4 bei 250—300° leicht in *p-Chinolinsul
säure* umgelagert, wonach die Vermutung GEORGEVICS's (**88.** 250), daſs m- in a
Säure umlagerbar sei, sehr unwahrscheinlich ist. IV. *o-Cyanchinolin*, $C_6H_3(CN)C_2H_2$
(H. III. 805) wird durch Destillation im Vakuum leicht rein gewonnen, es bil
Nädelchen aus 50%igem A., F. 84°, $(C_{10}H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe Nadeln. (B.
1389—92. 24/6. [22/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Ladenburg, *Nachtrag zu der Mitteilung über die Synthese der aktiven C
niins.* Gegenüber einer Bemerkung in SCHORLEMMER's „Ursprung u. Entwickelu
der organischen Chemie" Braunschweig 1889, (S. 168) hebt Vf. die Vollständigk
seiner Coniinsynthese hervor und belegt dies. Die Synthese ist danach vollstän
d. h., unter Zuhilfenahme früherer Arbeiten, aus den Elementen ausgeführt. (B.
1403—4. 24/6. [29/5.].) WAGNER.

Alfred Einhorn, *Notiz über Ecgonin und Anhydroecgonin. Für Ecgoninchlo
hydrat* ist $[\alpha]_D = 57°$, für *Anhydroecgoninchlorhydrat* $[\alpha]_D = 61{,}5°$. Ecgonin u. a
auch Cocaïn enthalten übrigens aufser dem asymmetrischen C-Atom im Kern, no
ein solches in der Seitenkette, welches beim Anhydroecgonin infolge der eintret
den Doppelbindung wegfällt.



Anhydroecgonin



Ecgonin.

(B. **22.** 1495. 24/6. [14/6.] Aachen. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

R. Neumeister, *Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Proteïne.* Es en
stehen hierbei eigentümliche Substanzen, welche Vf. als *Atmidalbumin* und *Atmi*

albumose bezeichnet. Anscheinend noch leichter werden dieselben Körper durch Einw. von 0,5%iger Sodalsg. erhalten. Fibrin l. sich unter diesen Umständen völlig auf. Die entstandene Lsg. wird genau neutralisiert, dann mit Steinsalz gesättigt und das ausfallende Atmidalbumin durch Auflösen in Soda, Neutralisieren mit HCl, Fällen mit NaCl, Dialysieren, Fällen mit A. etc. gereinigt. Aus dem Filtrate fällt mit NaCl gesättigte Salzsäure zunächst noch etwas Atmidalbumin, dann Atmidalbumose, die ähnlich gereinigt wird.

Das *Atmidalbumin* aus Fibrin ist in neutralen Fll. auch bei Abwesenheit aller Salze l. und hinterbleibt beim Eindampfen als glasige Kruste, die in W. ll. ist. Die wss. Lsg. kann ohne Veränderung gekocht werden. Versetzt man dieselbe mit Salpetersäure, so entsteht ein Nd., der sich durch mehr Salpetersäure wieder l. Noch mehr der Säure erzeugt wieder einen Nd., der beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten aber wiederkehrt. Fährt man mit dem Zusatze der Säure fort, so l. sich der Nd. nicht mehr beim Kochen, bis endlich bei einem sehr grofsen Überschusse von Salpetersäure die Lsg. auch in der Kälte klar bleibt. NaCl fällt neutrale Lsgg. nicht vollkommen, wohl aber saure, Ammonsulfat fällt aber vollständig aus. Auch Säuren und andere Fällungsmittel für Eiweifs geben Nd.

Die *Atmidalbumose* aus Fibrin ist in W. noch ll., als Atmidalbumin, ihre Lsg. wird durch NaCl nicht gefällt, wohl aber durch dieses und eine gewisse Menge Salzsäure oder Essigsäure, ebenso durch Ammonsulfat. Die Analyse auf aschefreie Substanz berechnet, ergab:

	C	H	N	S	O
Atmidalbumin	48,58	7,62	14,43	0,39	28,98
Atmidalbumose	48,40	7,55	13,58	0,37	30,10.

Durch Magensaft oder Trypsinlsg. werden die beiden neuen Eiweifskörper nicht verändert oder doch nur spurenweise peptonisiert, werden sie dagegen mit 3%iger Schwefelsäure zwei Stunden lang gekocht, so werden sie vollständig in gewöhnliche Deuteroalbumosen, resp. Peptone verwandelt. Die Atmidkörper entstehen wahrscheinlich aus dem Fibrin durch Hydratation ohne Spaltung. (CPh. 1889. 118—20. 22/6.)

SACHSSE.

J. H. Gladstone und **Walter Hibbert**, *Über das Molekulargewicht des Kautschuks und anderer kolloidaler Körper.* Die Bestimmungen erfolgten nach der RAOULT'schen Methode, die vorher mit bestem Erfolge an verschiedenen Substanzen bekannten Molekulargewichts geprüft worden war. Für Lsgg. verschiedener Proben reinen Kautschuks in Bzl. ergaben sich kaum merkliche Gefrierpunktserniedrigungen und demzufolge sehr hohe Molekulargewichte. In einem Falle, bei der am meisten konz. Kautschuklsg., war die Erniedrigung eben mefsbar, und das daraus berechnete Molekulargewicht betrug 6504, während die Formel $C_{10}H_{16}$ 136 erfordert. Für wss. Lsgg. ergaben sich die Molekulargewichte von Gummi arabicum 1612—2001, Caramel 1585—1745, Eiweifs sehr hoch. Auch anorganische kolloidale Körper haben ein sehr hohes Molekulargewicht; so durch Diffusion gewonnenes Eisenoxydhydrat 4888—5452 und ebensolches Thonerdehydrat 409—1073, wiewohl beide Präparate noch etwas Chlorid enthielten. (PMg. **28**. 38—42. [25/5.*].)

BODLÄNDER.

G. Harris Morris, *Einwirkung von Schwefel auf Fichtenharz.* PELLETIER und WALTER haben 1838 einen festen Kohlenwasserstoff beschrieben, welchen sie aus den Destillationsprodd. des Harzes abschieden. Spätere Beobachter erhielten ein ähnliches Prod., indem sie Harz mit Schwefel destillierten. Vf. hat die letztere Substanz untersucht. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich aus den Lsgg. in A. und Benzol in hellgelben Krystallen ab, welche bei 84—85° schmelzen und etwas über dem K. des Quecksilbers sieden. Seine Zus. wird ausgedrückt durch $(C_5H_6)_n$, die DD., nach V. MEYER's Methode im Schwefeldampfe bestimmt, war 160,07, während $(C_6H_5)_5$ 165

verlangt. Aus der Unters. einer Anzahl von Derivaten schliefst Vf., dafs KELBE sich irrt, wenn er die durch Einw. von Schwefel auf Fichtenharz erhaltene Substanz für identisch mit Reten hält. (LChS. [4/6.*]; ChN. **59**. 298. 21/6.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Bertram Blount, *Reine Chemikalien.* Vf. macht darauf aufmerksam, wie notwendig es sei, auch die als reine u. reinste Prodd. in den Handel kommenden Waren vor der Verwendung in der Analyse einer genauen Prüfung zu unterziehen. Vf. ist der Ansicht, dafs Händler und Fabrikanten von Chemikalien gehalten sein sollten, ihren Prodd. nur solche Prädikate zu geben, die ihnen wirklich zukommen, dafs sie Verunreinigungen, die sie nicht entfernen können, als vorhanden angeben sollen, und dafs sie für jeden Schaden an Zeit und Geld aufkommen müfsten, die daraus dem Analytiker erwachsen, dafs er eine Ware, die den ihr zugeschriebenen Reinheitsgrad nicht besitzt, irrtümlich mit Vertrauen auf die Benennung für rein angesehen hat. (Anl. **13**. 106—8.) BODLÄNDER.

Clemens Winkler, *Beiträge zur technischen Gasanalyse.* Vf. teilt eine Reihe von Erfahrungen und Neuerungen auf diesem Gebiete mit: 1. a. Wird bei der Anwendung des Kupferchlorürs als Absorptionsmittel für Kohlenoxyd den Ausführungen DREHSCHMIDT's (**88**. 1088) gegenüber denen von HEMPEL (**88**. 556) beigepflichtet; b. durch eine Reihe von Verss. wird gezeigt, dafs eine Auflösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlsg. das geeignetste Absorptionsmittel für Kohlenoxyd ist, wenn dasselbe nur nachgewiesen werden soll. Die durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure haltbarer gemachte Fl. wird nach event. Absorption des CO in einem Probiercylinder mit ca. dem vierfachen Volum W. vermischt und sodann mit einem einzigen Tropfen Natriumpalladiumchlorür versetzt. Macht die anfängliche Gelbfärbung einer Schwärzung Platz, was, falls nicht sehr geringe Mengen CO zugegen sind, sofort eintritt, so ist CO vorhanden. Hierbei wird im Sinne der Gleichung:

$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + 2HCl + CO_2$$

CO_2 und Metall gebildet, und zwar kann man annehmen, dafs bei einigermafsen umsichtigem Arbeiten noch 0,01 ccm 0,000 012 5 g CO nachweisbar sind. Die quantitative Bestimmung des Gases mittels einer Kupferchlorürpalladiumchlorürlösung läfst sich zwar nach Absorption der gebildeten CO_2 in einer Kalipipette ausführen, leidet aber an Umständlichkeit und an dem Übelstande, dafs noch andere Gase, z. B. H, eine reduzierende Wirk. auf die Absorptionsflüssigkeit ausüben können, so dafs die DREHSCHMIDT'sche Methode: Entfernung des CO mit zwei Kupferchlorürpipetten entschieden vorzuziehen ist. 2. Die Bestimmung schwerer Kohlenwasserstoffe. — Nach DREHSCHMIDT läfst sich der BERTHELOT'sche Vorschlag, Äthylen und seine Homologen neben Benzol durch aufeinander folgende Absorption mittels Bromwasser und rauchender HNO_3 zu bestimmen, nicht durchführen, TREADWELL u. STOKES zeigten, dafs rauchende Salpetersäure oxydierend auf CO wirkt, und dafs die Unregelmäfsigkeiten sich bis zu einem gewissen Grade hieraus erklären, WINKLER bestätigt dies, zeigt, dafs Wasserstoff nicht, Methan in geringem Grade angegriffen wird und, obgleich man z. B. bei Leuchtgasanalysen der Wahrheit ziemlich entsprechende Werte bekommt, wenn man sich zur Absorption des Äthylens und seiner Homolgen eines mit dem doppelten Volum W. verdünnten Bromwassers bedient und hierauf das Benzol durch drei Minuten währendes Verweilen des Gases in der Salpetersäurepipette, beidemal durch Schütteln, entfernt, doch dies rein empirische Verfahren keine Gewähr für die Erlangung richtiger Resultate giebt. Durch eine Reihe von Verss. wird bewiesen, dafs 1. rauchende H_2SO_4 rasch und vollkommen Äthylen und Benzol, und jedenfalls auch deren Homologe absorbiert, doch nur Gesamtbestimmung ge-

stattet. 2. Rauchende HNO_3 bez. ihrer absorbierenden Wirk. nur wenig der rauch. H_2SO_4 nachsteht, auf Benzol kräftig, aber nicht so einwirkt, um dessen Entfernung aus einem Gasgemische zu ermöglichen, und sich deren Anwendung wegen der Oxydierbarkeit des CO verbietet. 3. Bromwasser absorbiert nicht vollständig, trotz kräftiger Einwirkung, Äthylen, schwerer, aber immerhin noch beträchtlich, Benzol, kann aber nicht zur Einzelbestimmung, resp. Trennung verwendet werden. 4. Auf letztere mufs vorläufig verzichtet werden. 5. Die Bestimmung des Methans. Zur Verbrennung des Methans empfiehlt Vf. einen modifizierten COQUILLON'schen Apparat: In eine HEMPEL'sche tubulierte Pipette sind mittels des Stopfens zwei lackierte Messingelektroden von 175 mm Länge und 5 mm Dicke eingeführt. Am unteren Ende sind sie mit den Leitungsdrähten, oben durch eine Platinspirale von 0,35 mm Stärke und sechs kleinen Windungen von 1,3 mm lichter Weite verbunden und werden in geeigneter Weise in die Bürette, die mit W. gefüllt und wie bekannt gehandhabt wird, eingeführt. Nach Absorption von CO_2, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Kohlenoxyd wird der aus H, CH_4 und N bestehende Gasrest oder ein Teil desselben mit dem hinreichenden Vol. Luft gemischt, zur Verbrennung des H über Palladiumasbest geführt, aus der Kontraktion das Volum des zur Verbrennung erforderlich gewesenen O und somit auch des verbliebenen Sauerstoffes berechnet, wobei sich, da das Volum des Luftstickstoffes bekannt ist, das des nicht verbrannten Gasbestandteiles ergiebt. Letzteres, als reines Methan betrachtet, wird mit soviel Luft, dafs auf 1 Vol. CH_4 mindestens 2 Vol. O kommen, gemischt und nach Schlufs des Stromes (2 kleine Groveelemente) das Gemenge langsam in die Verbrennungspipette übergeführt. Nach einer Minute ist die Verbrennung beendigt, der Strom wird unterbrochen, nach Abkühlung der Pipette das Gas in die Bürette zurückgeführt, die CO_2 durch KOH entfernt und die Kontraktion festgestellt. (ZA. **28**. 269 bis 289. Freiberg.) FRIEDHEIM.

Elwyn Waller, *Einige Versuche mit Seifenlösung.* Die Unzuverlässigkeit von Seifenlsg. zur Bestimmung der Härte des Wassers wird durch eine Anzahl von Verss. dargethan. Dasselbe W. gab gänzlich verschiedene Resultate, jenachdem eine mehr oder minder grofse Menge der Probe zur Bestimmung verwandt wurde, wiewohl die Probe immer, gleichviel ob es 5 oder 40 ccm waren, mit destilliertem W. auf 100 ccm aufgefüllt wurde. Es ist natürlich, dafs W. von verschiedener Härte, auch wenn immer gleichviel davon für die Probe verwandt wird, keine richtigen Resultate geben kann, da die Verdünnung in jedem Falle eine verschieden starke ist. Dazu kommt noch, dafs ein W., welches Magnesia neben Kalk enthält, niedrigere Härtezahlen liefert, als erhalten werden, wenn zwei Wässer untersucht würden, von denen das eine nur den Kalk-, das andere den Magnesiagehalt besäfse. Es ist am besten, die Härtebestimmung mit Seifenlsg. gänzlich fallen zu lassen. (Anl. **8**. 108—12.) BODL.

M. Sussdorf, *Eine mikrochemische Reaktion auf tierischen Schleim.* Bei Schnitten von Katzendünndarm, welcher mit 1%iger Osmiumsäurelsg. behandelt, in A. gehärtet und in Paraffin eingebettet worden war, blieb nach der Färbung mit basischen Anilinfarben (Methylviolett, Fuchsin, Gentianaviolett etc.), längerem Auswaschen mit A., Aufhellen mit Nelkenöl, Einschlufs in Canadabalsam nur der Inhalt des bauchig erweiterten Teiles der Becherzellen tief gefärbt, während alles übrige, auch die Kerne, vollständig entfärbt waren. Vf. glaubt, diese Rk. auf tierischen Schleim verwerten zu können, der die Anilinfarbstoffe zurückhält und dadurch von den übrigen Gewebsbestandteilen unterschieden werden kann. (DZ. f. Tiermed. **14**. 345; CPh. 1889. 92. 8/6.) PROSKAUER.

M. A. v. Reis, *Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Vf. hält den Einwänden von PLATZ (**89**. I. 831) gegenüber seine Bedenken gegen dessen Schwefelbestimmungsmethode aufrecht. (St. **8**. 496—97.) FRIEDHEIM.

A. Vosmaer, *Über die Wiborgh'sche kalorimetrische Schwefelbestimmungsmethode.* Die Methode (**86**. 329) wird mit einigen unwesentlichen Abänderungen empfohlen. (ChZ. **13**. 595.) BODLÄNDER.

Thomas M. Drown u. **Henry Martin**, *Die Bestimmung des organischen Stickstoffs in natürlichen Wässern nach der Kjeldahl'schen Methode.* 500 ccm des W. werden in einem Literkolben gekocht, bis 200 ccm abdestilliert sind. Das freie Ammoniak, welches so ausgetrieben worden ist, kann durch einen Kühler für die Bestimmung aufgefangen werden. Zu dem zurückbleibenden W. fügt man nach dem Abkühlen 10 ccm eine konz. H_2SO_4, schüttelt um u. kocht so lange, bis das gesamte W. verjagt und die übrig bleibende konz. H_2SO_4 weifs oder hellgelb geworden ist. Dann nimmt man die Flasche von der Flamme, fügt etwas gepulvertes Permanganat zu, bis die Fl. nach dem Umschütteln eine grüne Färbung annimmt. (Ist die Farbe rot, so wird dadurch bewiesen, dafs noch nicht das gesamte W. verjagt war.) Nach dem Abkühlen fügt man 200 ccm NH_3-freies W. hinzu u. darauf 100 ccm Natronlsg.; man destilliert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Destillates das NH_3 durch kolorimetrische Vergleichung des mittels NESSLER'scher Lsg. hervorgerufenen Farbentons. Die Ggw. von Nitraten und Nitriten in dem W. bewirkt keinen merklichen Verlust an organischem Stickstoff. (Technology Quarterly, Boston. **2**. Nr. 3; ChN. **59**. 272—76.) BODLÄNDER.

Henry Leffmann u. **William Beam**, *Die Bestimmung des gesamten organischen Stickstoffs im Wasser nach Kjeldahl.* Die von DROWN u. MARTIN (siehe vorstehendes Referat) angegebene Methode modifizieren die Vff. zur Umgehung der Destillation derart, dafs sie den vorgebildeten u. den aus der albuminoiden Substanz entstehenden NH_3 in der Lsg. selbst kolorimetrisch mit NESSLER'scher Lsg. bestimmen. Da die Ggw. von Erdalkalien bei dieser Bestimmung einen störenden Einfluſs haben würde, so entfernen Vff. dieselben, indem sie sowohl bei der Bestimmung des präformierten NH_3, als auch nach der Zerstörung der Albuminoide zum W., Kali und Kaliumcarbonat setzen u. von den ausgeschiedenen Carbonaten filtrieren. Vff. haben sowohl mit der ursprünglichen als mit der von ihnen modifizierten Methode sehr genaue Ergebnisse erhalten. (AmCh. **11**. 274—77. Philadelphia.) BODLÄNDER.

W. Kalmann, *Die Bestimmung der salpetrigen Säure neben Salpetersäure.* Das Verfahren beruht auf der Entw. von NO bei Einw. von N_2O_3 auf $HJ : NaNO_2 + 2HJ = 2NaJ + NO + J + H_2O$. Das NO wird gemessen. Statt der Natronlauge im Messrohre verwendet man hier eine alk. ausgekochte Natriumthiosulfatlsg. Die HJ-Lsg. besteht aus einer gesättigten KJ-Lsg., in der man mindestens doppelt soviel Jod auflöst, als zur Zers. von 1 Teil N_2O_3 erforderlich ist, sodann fügt man Natriumsulfitlsg. so lange hinzu, bis die Fl. farblos ist. Diese HJ-Lsg. kann man auch zum Nachweis von N_2O_3 verwenden, da bei der Rk. auch Jod ausgeschieden wird. (MGWi. **2**. 12; ChZ. **12**. R. 269; VNa. **3**. 441—42.) PROSKAUER.

Samuel C. Hooker, *Eine schnelle kolorimetrische Bestimmungsmethode der Nitrate in Trinkwässern.* In weiterer Verfolgung seiner vorläufigen Mitteilung (**89**. I. 143) giebt Vf. die näheren Daten für die auf der Färbung einer Lsg. von Carbasol in H_2SO_4 durch HNO_3 beruhende kolorimetrische Bestimmung der letzteren. Die Ggw. von Nitriten in denjenigen Mengen, in denen sie gewöhnlich in Trinkwässern vorhanden sind, ruft keinen wesentlichen Irrtum bei der Bestimmung der HNO_3 hervor. Eisen mufs, sowohl wenn es als Oxyd, als auch wenn es als Oxydul in der Lsg. vorhanden ist, entfernt werden, wenn seine Menge mehr als 0,1 in 100 000 beträgt; man schätzt die Menge durch Zusatz von Schwefelammonium u. entfernt das Eisen, wenn zuviel davon in dem W. enthalten sein sollte, durch Eindampfen der alk. gemachten Probe und Aufnehmen des Rückstandes mit destilliertem W. Eisenoxydsalze färben die Carbazollsg. ebenfalls grün; Oxydulsalze verändern sie zwar nicht, bewirken aber,

daſs man die Menge der HNO_3 zu hoch schätzen würde. Chloride müssen entfernt werden, auch wenn sie nur in kleinen Mengen vorhanden sind; zwar geben sie keine Reaktion mit Carbazol, aber sie verstärken die Intensität der durch HNO_3 hervorgerufenen Färbung beträchtlich. Man entfernt sie durch Zufügung einer Lösung von salpetersäurefreiem Silbernitrat und einer Lösung von Aluminiumsulfat. Das letztere setzt sich mit den immer in den Wässern vorhandenen Erdalkalicarbonaten unter Bildung eines flockigen Nd. um, welcher das Chlorsilber schnell zu Boden reiſst; man filtriert und nimmt die kolorimetrische Bestimmung unter Berücksichtigung der Verd., durch die Reagenzien vor. Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Soda etc. sind in den kleinen Mengen, in denen sie in den W. gefunden werden, ohne Einfluſs auf die Rk. Ggw. leicht zerstörbarer organischer Substanz, wie z. B. von Eiweiſs, vermindert das Resultat, aber, wenn sie nicht in groſsen Mengen vorhanden ist, nur unwesentlich. Die Bestimmung der HNO_3 darf nur in Lsgg. erfolgen, die einen Minimalgehalt von 0,03 und einen Maximalgehalt von 0,40 N in 100 000 enthalten; W. mit weniger HNO_3 müssen konz., solche mit mehr HNO_3 verd. werden; der durchschnittliche Fehler einer HNO_3-Bestimmung innerhalb der angegebenen Verdünnungsgrenzen beträgt 1—1½ % des N. Die Bestimmung erfolgt durch Vergleichung der Grünfärbung mit der von Salpeterlsgg. bekannten Gehalts, nicht in einem Kolorimeter, weil die Intensität der Färbungen nicht genau der Konzentration der Lsgg. proportional ist. (AmCh. **11**. 249—58. Franklin-Institut.) BODLÄNDER.

E. Ritsert, *Nachweis kleinster Mengen Arsens.* Die Methode von GUTZEIT (vgl. FLÜCKIGER **89**. I. 229) modifiziert Vf., indem er anstatt des sauren Silbernitratpapiers ammoniakalisches verwendet. Während die Grenze der Nachweisbarkeit des Arsens nach der GUTZEIT'schen Rk. bei $^1/_{1000}$ mg liegt, läſst sich mit ammoniakalischer Silberlösung $^1/_{10\,000}$, ja selbst noch $^1/_{20\,000}$ mg Arsen nachweisen. Der Vorteil der ammoniakalischen Silberlsg. liegt darin, daſs weder Wasser, noch Wasserstoff auf dieselbe einwirken, daſs Säuredämpfe durch das Ammoniak neutralisiert werden, und daſs auch das Papier nicht so leicht die Lsg. zers. Nachteilig bei beiden Rkk. ist, daſs auch Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff u. Antimonwasserstoff die Rk. hervorgerufen, von denen nur die beiden ersteren leicht entfernt werden können. (PZtg. **34**. 368.) BODLÄNDER.

Thomas M. Chatard, *Bestimmung von Wasser und Kohlensäure in natürlichen und künstlichen Salzen.* Es wird der ganz neue (! Ref.) Vorschlag gemacht, gewogene Mengen des wasserhaltigen Dicarbonates im Platinschiffchen zu glühen, das W. in H_2SO_4 zu absorbieren, den aus Carbonat bestehenden Rückstand zu titrieren und die fortgegangene CO_2 aus der Differenz zu berechnen. Die als neu bezeichnete U-Röhre an der unteren Biegung einer Kugel ist ebenfalls allbekannt. (Sill. **37**. 468 bis 471.) FRIEDHEIM.

J. S. Haldane und **M. S. Pembrey**, *Die genaue Bestimmung von Kohlensäure und Wasser in der Luft.* Die Bestimmung erfolgte durch Saugen von Luft durch ein System von gewogenen Röhren, von denen die beiden ersten Bimsstein mit konz. H_2SO_4, die dritte Natronkalk, die vierte Bimsstein mit H_2SO_4, die fünfte u. sechste wieder Natronkalk und H_2SO_4 enthielten. Die Menge des W. ergab sich aus der Gewichtszunahme der ersten beiden Röhren, die der CO_2 aus der der dritten und vierten Röhre, und eine Gewichtszunahme in der fünften und sechsten Röhre zeigte an, wenn die CO_2 in den vorangehenden Röhren nicht vollständig absorbiert worden war. Wurde Sorge getragen, daſs keine Wägungsfehler eintreten konnten, indem als Gegengewicht bei Wägung der Röhren immer gleichgeformte andere Röhren angewandt wurden, so lieferte die gewichtsanalytische Bestimmung von CO_2 u. W. durchaus zuverlässige Resultate. (ChN. **59**. 256—58 u. 269—72.) BODLÄNDER.

R. Fresenius und **E. Hintz**, *Zur Bestimmung des Siliciums und Eisens im Kryolith.* In einem U-förmigen, starkwandigen Bleirohre, welches in einem Sandbade

erhitzt werden kann und einerseits mit einer Schwefelsäurewaschflasche, anderers mit zwei mit NH_3 gefüllten Blei-, einem mit W. gefüllten Glas-U-Rohre und ei Aspirator unter Vermeidung aller Glasverbb. verbunden ist, werden etwa 5 g K lith durch zweistündiges Erhitzen mit 15 ccm konz. Schwefelsäure auf 200° u langsamem Durchsaugen eines Luftstromes zerlegt. Nach dem Erkalten wird der halt der Zersetzungsröhre in eine Platinschale gegeben, durch Erhitzen unter e Zusatz von HCl die Thonerdeverbb. gelöst, der Rückstand — Hauptmenge der — abfiltriert, ausgewaschen und mit Na_2CO_3 aufgeschlossen. Aus der Lsg. wird SiO_2 so abgeschieden, wie man bei Ggw. von Fluor verfährt, der beim Aufschli verbleibende Rückstand durch HCl zers. Aus den beiden mit NH_3 gefüllten sorptionsgefäßen wird nach dem Übersättigen mit Na_2CO_3 ebenfalls, wie bekannt, SiO_2 abgeschieden. Eisen wird nach dem Aufschließen mit H_2SO_4 und Abfiltri des Rückstandes, Aufschließen des letzteren mit Na_2CO_3, Lösen des hierbei verb benden Rückstandes mit HCl, nach Oxydation der vereinigten salzsauren u. schwe sauren Lsg. durch Eingießen in siedende Kalilauge gefällt, der erhaltene Nd. in H gelöst, Weinsäure zugesetzt und mit Schwefelammon reines Schwefeleisen gef Viele bei dem Verfahren zu beachtende Vorsichtsmaßregeln müssen aus dem O ginale ersehen werden. (ZA. **28**. 324—27.) FRIEDHEIM.

Hugo Göbel, *Zur maßanalytischen Bestimmung von kohlensaurem Natri neben Natriumhydrat in käuflichem Ätznatron.* Man titriert zuerst mit Phenolphtal als Indikator bis zur Farblosigkeit u. darauf nach Zufügung von einem Tropfen B CLB Poirrier in der Kälte bis dunkelblau. Die Differenz entspricht der hal Menge des vorhandenen Natriumcarbonats. Natürlich muß man Sorge tragen, d das Natronhydrat keine CO_2 anzieht. (ChZ. **13**. 696.) BODLÄNDER.

Frédéric Reverdin und **Ch. de la Harpe**, *Notix zur Bestimmung des Kal in Erden.* Vf. bestimmen den assimilierbaren Kalk durch Digerieren des Unterusch ungsprod. mit einem Gemenge von 1 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. $Na_2C_2O_4$, welches s wohl Calciumcarbonat wie Salze in Oxalat verwandelt. Der in Lsg. gegangene C wird gefällt oder mit $KMnO_4$ titriert. (ChZ. **13**. 726. 5/6.) FRIEDHEIM.

Emil Wahlberg, *Bestimmung des Chromgehaltes im Eisen und Stahl mittels Titrierens.* Das in Chromsäure übergeführte Chrom wird in schwefelsaurer Lsg. mit Eisenoxydulsulfat im Überschusse behandelt, das nicht oxydierte Eisensalz durch Permanganat bestimmt und hieraus der Gehalt an Chrom berechnet. Zur Ausführung der Methode werden 0,5 g Chromstahlspäne in 10—15 ccm HNO_3, D. 1,20, unter Kochen gelöst, zur Trockne verdampft und die fein gepulverte M. im Platintiegel, in dem man vorher das im Becherglase Festsitzende, in HCl gelöst, eingedampft hat, gemengt mit 4 g einer Mischung von 2 Tln. MgO, 1 Tl. $KClO_3$ und 1 Tl. Na_2CO_3, zuerst gelinde, dann zur Rotglut auf dem Gebläse eine Stunde, sonst deren zwei, erhitzt. Die gesinterte M. wird mit 50—100 ccm kochendem W. ausgezogen, durch Zusatz von einigen Tropfen A. etwa gebildete Mangansäure reduziert, nach vollständiger Entfernung des A. durch verd. H_2SO_4 angesäuert, die ungelöste MgO und das Fe_2O_3 abfiltriert (oder mehr H_2SO_4 zugesetzt, daß sich beide lösen) und schließlich titriert. (JA.; BHZ. **48**. 180—81.) FRIEDHEIM.

B. Kosmann, *Zur Bestimmung des Chromgehaltes in Eisen und Stahl mittels Titrierens.* Vf. empfiehlt im Anschlusse an die Methode von WAHLBERG (vorst. Ref.), nach Abscheidung der SiO_2 Chrom in ammoniakalischer Lsg. durch H_2O_2 zu oxydieren und nach Filtration der ausgeschiedenen Oxyde und Ansäuern mit H_2SO_4 durch Ferrosulfat u. Permanganat wie üblich zu titrieren. (BHZ. **48**. 204. 7/6.) FRIEDH.

Alex. Johnstone, *Methode, kleine Quantitäten Eisen schnell und leicht aufzufinden.* Eine geringe Menge des am feinsten gepulverten Minerales wird mit der vierfachen Menge KNO_3 oder $KClO_3$ auf einem reinen Platinbleche mittels der Lötrohrflamme erhitzt, und bevor die M. gänzlich abgekühlt ist mit HNO_3, bis dieselbe

ht mehr verdampft, dann mit zwei bis drei Tropfen KCyS betropft. Eintretende tfärbung zeigt Eisen an. Natürlich müssen die Reagenzien rein sein. (ChN. **59**. 1. 17/5.) FRIEDHEIM.

A. Voigt, *Zur maßanalytischen Zinkbestimmung.* Statt der an manchen Mißinden leidenden SCHAFFNER'schen Probe wird vorgeschlagen, in schwach ammoikalischer Lsg. mit Ferrocyankalium zu titrieren. Die Titerlösung wird durch sen von ca. 46 g reinem käuflichen Ferrocyankalium zum Liter und Einstellen derben auf eine reine salzsaure Zinkoxydlsg. mit 12,461 g im Liter bereitet. Je 10 ccm r letzteren werden abgemessen, auf ca. 150 ccm mit W. verdünnt, 5 g weinsaures alium, einige Tropfen Eisenchlorid und Ammoniak bis zur schwach alkal. Rk. zusetzt, sodann auf ca. 250 ccm gebracht und unter stetem Umrühren so lange Ferroyankaliumlösung zugesetzt, bis ein Tropfen der Fl. zu einem auf Porzellan befindhen Tropfen Essigsäure gebracht, bleibende Blaufärbung veranlaßt. Die Titerlsg. rd so eingestellt, daß 1 ccm derselben einem Prozent Zink entspricht. Zinkerze — lende, Galmei, Abfälle — werden in HCl gelöst, mit HNO_3 oxydiert, mit 100 bis 50 ccm W. verdünnt, je nach der Menge des Eisens mit 5—10 g weinsaurem Kali ersetzt und im übrigen wie oben verfahren. Mangan verursacht zu hohe Resultate, lei wirkt nicht hinderlich. Der Titer ist von Zeit zu Zeit neu einzustellen. (ZA. 999. 307—8. 1/6.) FRIEDHEIM.

Thomas Moore, *Weiteres über die volumetrische Bestimmung des Nickels, und ine neue Methode ihrer Anwendung bei Gegenwart von Eisen etc.* Die früher beschriebene Methode (**89**. I. 649) des Vf's. ist bei Ggw. von Ammonsalzen u. Mangan ungenau. Um in diesen Fällen die unbequeme Acetatfällung zu umgehen, empfiehlt der Vf., zur schwach sauren Lsg. einen Überschuß von Natriumpyrophosphat zu setzen, bis der zuerst gebildete Nd. sich klar gelöst hat, dann schwach mit HCl anzusäuern, mit Ammoniak deutlich alkalisch zu machen, mit KCy (22—25 g im Liter) bis zur Entfärbung, dann mit einer Emulsion von Ferrocyankupfer in gemessener Menge zu versetzen und solange KCy-Lsg. zuzufügen, bis die violettbraune Färbung in gelb übergeht. (ChN. **59**. 292. 21/6.) FRIEDHEIM.

W. Feit, *Zur quantitativen Bestimmung des Thalliums und Quecksilbers.* Thalloverbb. werden durch Brom in Thalliverbb. übergeführt, in der Kälte ein Überschuß von KJ hinzugesetzt, mit $NaHCO_3$ und mit titrierter arseniger Säure im Überschusse versetzt und der Überschuß nach dem Absetzen des Thalliumjodürs, welches rein gelb aussehen muß, in einem aliquoten Teile der Fl. mit Jod zurücktitriert. Zur Quecksilberbestimmung wird vorgeschlagen, das Oxyd in geeigneter Lsg. durch einen Überschuß von titrierter As_2O_3 in Metall zu verwandeln und die nicht in As_2O_5 verwandelte Säure durch Jod zu ermitteln. Für Thallium sind die Resultate befriedigend, für Quecksilber noch nicht. (ZA. **28**. 314—22.) FRIEDHEIM.

Edgar F. Smith und **Lee K. Frankel**, *Die elektrolytische Methode, angewandt auf die Trennung von Quecksilber vom Kupfer.* Aus einer einen großen Überschuß an Cyankalium enthaltenden Lsg. an Quecksilbersalzen wird das Metall schon durch einen schwachen Strom vollständig in Form von Kügelchen ausgeschieden. Kupfer wird aus einer solchen Lsg. erst niedergeschlagen, wenn sämtliches Cyankali zers. ist. Versuche, auf dieses verschiedene Verhalten eine elektrolytische Trennung des Quecksilbers von Kupfer zu bewirken, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen, weil bei Ggw. von Kupfer in der Lsg. immer eine gewisse Menge des Quecksilbers bis zu 1% von dessen Menge durch den elektrischen Strom nicht niedergeschlagen wird. Namentlich waren die Resultate unbefriedigend, wenn die Menge des Kupfers 20% von der des Quecksilbers überstieg. Noch weniger genügend waren die Ergebnisse von Versuchen, das Silber, welches für sich aus cyanhaltiger Lsg. vollständig niedergeschlagen wird, auf demselben Wege vom Kupfer zu trennen. Hierbei wurde noch mehr von dem Metall in Lsg. gehalten. (AmCh. **11**. 264—67. Pensylv. Univ.) BODL.

Egger, *Über die Bedeutung der Diphenylaminreaktion bei der Prüfung des Weines.* Nach WEIGERT (**88.** 693) ist die Empfindlichkeit der Diphenylaminprobe eine wesentlich geringere, als sie Vf. (**85.** 71) angegeben hatte; auch PORTELE u. BORGMANN geben andere Zahlen an. Vf. hat deshalb neue Verss. angestellt u. folgende Resultate erhalten. Bei einem Gehalte von:

2 mg	N_2O_5	im Liter W.	trat die Rk.	fast sofort auf
1 mg	„	„	„	nach ca. 2 Min. auf
0,5 mg	„	„	„	nach „ 6 „
0,25 mg	„	„	„	nach „ 15 „
0,10 mg	„	„	„	nach „ 20 „ .

Die Empfindlichkeit wächst demnach mit der Einwirkungsdauer der Reagenzien; hieraus erklären sich die abweichenden Angaben. Bei der Prüfung wandte Vf. das WEIGERT'sche Verfahren an, indem 10 ccm einer Lsg. von 0,01 g Diphenylamin in 100 ccm konz. H_2SO_4 angewandt wurde, auf welche in einem Reagierglase einige Kubikzentimeter der zu prüfenden Fl. geschichtet wurden.

Vf. begründet im folgenden, daſs der Standpunkt, den die österreichischen Önochemiker hinsichtlich der Bedeutung der Diphenylaminreaktion beim Weine einnehmen, der allein richtige sei, welcher dahin geht: „Der Nachweis der N_2O_5 gibt einen wertvollen Anhaltspunkt zur Beurteilung, ob eine Verlängerung (Gallisierung, Petiotisierung) eines Weines stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschlieſslich auf den Nachweis der N_2O_5 basiert werden, es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung des Weines bestimmt behaupten zu können". Zum Nachweise dampft man 100 ccm Wein ein, extrahiert die Nitrate mit 30—40 ccm A. in der Kälte, verdampft das alkohol. Filtrat unter Zusatz salpeterfreier Tierkohle zur Trockne und nimmt in der Kälte mit 15 ccm dest. W. auf. Das Filtrat wird direkt in eine gröſsere Eprouvette tropfen gelassen, in der sich 10 ccm Diphenylaminlsg. oben angegebener Konzentration befinden. (VBayr. **7.** Vers. Speyer. Sep.-Abdr. Mainz.) PROSKAUER.

Möslinger, *Die Bedeutung der Diphenylaminreaktion für die Untersuchung der Milch.* Man verfährt nach SOXHLET, der noch 2 mg N_2O_5 im Liter Milch angiebt. Da die Empfindlichkeit nicht allzu groſs ist, wird der Gefahr vorgebeugt, daſs auch Milch als verfälscht anerkannt wird, welche bloſs durch Ausschwenken der Gefäſse mit sehr N_2O_5 reichem W. verunreinigt ist. Der Schluſs, den man aus dem Eintreten der Rk. ziehen darf, gestaltet sich, wie beim Wein (vorst. Ref. EGGER) angegeben ist. Die Prüfung führt man folgendermaſsen aus. 1. 100 ccm Milch werden unter Zusatz von 1,5 ccm 29%ig. $CaCl_2$-Lsg. aufgekocht und filtriert. 2. 20 mg Diphenylamin werden in 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) gelöst und diese Lsg. zu 100 ccm mit reiner konz. H_2SO_4 aufgefüllt. 3. Zu 2 ccm der Lsg. unter 2. werden in einem Porzellanschälchen 0,5 ccm Filtrat (1) tropfenweise in die Mitte der Lsg. und ohne zu mischen zufließen gelassen. Die Mischung steht zwei bis drei Minuten ruhig. Erst dann führe man anfangs ganz gelinde Schwenkungen der Schale aus, überlasse wieder der Ruhe, bis die bei Ggw. von N_2O_5 zunächst auftretenden Streifen sich verbreitert haben u. schlieſslich die ganze Fl. gleichmäſsig blau erscheint. (VBayr. **7.** Vers. Sep.-Abdr. Speyer.) PROSKAUER.

C. Parenti, *Über die Färbung, welche einige organische Substanzen mit Sulfocyanwasserstoff annehmen.* Die durch *Sulfocyanwasserstoffdämpfe* auf Filtrierpapier hervorgebrachte Rosafärbung wird durch wasserfreien Ä., A., Bzl., CS_2 oder Chlf. nicht verändert, wohl aber durch W. Wasserhaltiger Ä. erzeugt auf dem gefärbten Papiere beim Verdunsten einen hellgrünen Fleck, der später verschwindet. Diese Rk. kann zum Nachweise von wenig W. im Ä. dienen, ebenso im A. Mit HCl ausgezogenes und darauf gewaschenes Filtrierpapier wird durch CNSH nicht mehr gefärbt. Ebenso

hält sich nicht gewaschene und gewaschene Baumwolle. Auch die Haut färbt h mit CNSH-Dämpfen, aber nur an den mit anderen Gegenständen in Berührung mmenden Teilen (Fingerspitzen, weniger die innere Handfläche). Es ist nach Vorhendem nicht die organische Substanz (Cellulose etc.), welche mit CNSH eine erb. eingeht, sondern ein in HCl l. Körper, und zwar hängt die rote Färbung n der Bildung von Rhodaneisen ab, entgegen MIQUEL's (**76.** 57) Aussagen, elcher von Verbb. der CNSH mit organischen Substanzen sprach. (Gz. **19.** 175 s 179. 12/5. [12/4.*] Modica. Istituto tecnico). BORNTRÄGER.

J. Colasanti, *Die Reaktionen des Kreatinins.* Die WEYL'sche Kreatininrk. granat- bis rubinrote Färbung auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge, ie bald ins Strohgelbe übergeht) und die SALKOWSKI'sche Erweiterung derselben eim Kochen mit Eisessig geht die strohgelbe Farbe in smaragd grün bis blau über, nfolge von Berlinerblaubildung) erhält man auch in ammoniakalisch zersetzten Harnen, um Beweise, daſs das Kreatinin sich nicht, wie LIEBIG meinte, in alk. Lsg. in Kreatin umwandelt. Auſser Eisessig liefern auch Ameisensäure, Propionsäure und lle anderen flüchtigen fetten Säuren die Rk., ebenso Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinäure, Zitronensäure, endlich auch Phosphorwolfram-, Phosphormolybdänsäure, HBr, orsäure, Molybdänsäure; Säuren der aromatischen Reihe, sowie andere Mineralsäuren rufen die Rk. nicht hervor. Ameisensäure wirkt augenblicklich und schon in der Kälte. Durch Kochen u. Watterverschluſs sterilisierter Harn giebt selbst noch nach 2½ Jahre langem Stehen die WEYL-SALKOWSKI'sche Rk. (MOLESCHOTT's Unters. . Naturl. **12.** Hft. 6; Cm. **27.** 446. 15/6.) PROSKAUER.

Emil Nickel, *Bemerkungen über die Farbenreaktionen und Aldehydnatur des Holzes.* Seitdem WIESNER 1866 das Anilinsulfat als Reagens auf verholzte Zellmembranen einführte, ist die Zahl der Ligninreagenzien ganz bedeutend gewachsen, und dieselben haben auch theoretischen Wert erlangt, indem sie uns teilweise den chemischen Charakter der untersuchten Substanz offenbaren. Die sogen. Ligninreagenzien: Anilinsulfat, Phloroglucin etc. sind unter den Bedingungen, unter denen sie zum Nachweise des Holzes gebraucht werden, Erkennungsmittel für aromatische und ihnen nahe verwandte Aldehyde, mit denen sie unter Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen und analogen Verbb. reagieren. Vf. glaubt der Erste gewesen zu sein, welcher die Ansicht ausgesprochen hat, daſs es gegenwärtig noch nicht gerechtfertigt sei, die sog. Ligninreaktionen einer bestimmten chemischen Verb. zuzuschreiben, daſs man sie aber bereits sehr wohl allgemein auf aldehydartige Bestandteile des Holzes beziehen dürfe. Seine Ansicht unterscheidet sich eben dadurch von der älteren, von SINGER (**82.** 595) ausgesprochenen, nach welcher die Ligninreaktion mit Hilfe von Anilinsulfat, Phloroglucin, Indol etc. auf einem Vanillingehalte des Holzes beruhen solle. Gegen diese Auffassung von SINGER spricht namentlich die geringe Empfindlichkeit des Vanillins gegen die Ligninreagenzien. Vf. hat die Empfindlichkeitsgrenze bei der zwischen Vanillin und Anilin eintretenden Farbenreaktion annähernd bestimmt. Bei einer Lsg. mit $^1/_8$% Vanillin ruft das Anilinsulfat nur noch ein schwaches Gelb hervor. Die Phenole sind noch weniger empfindlich und erfordern immer eine gröſsere Menge Säure, als bei der Ligninreaktion notwendig ist.

Da es dem Vf. zweifelhaft erschien, daſs die beim Vanillin mit den Ligninreagenzien auftretenden Farbenreaktionen für dasselbe spezifisch sind, untersuchte Vf. noch andere aromatische Aldehyde, sowie überhaupt die verschiedensten C-Verbb. mit den Reagenzien der genannten Art. Vf. bemerkt nur, daſs z. B. die salicylige Säure mit Anilinsulfat eine ganz ähnliche Rk. giebt, wie das Vanillin. Auſser den genannten Reagenzien, welche wesentlich auf die Aldehydgruppe des Vanillins und ähnlicher Aldehyde wirken, untersuchte Vf. auch solche Reagenzien, für deren Wirksamkeit die freie, an den Benzolkern gebundene Hydroxylgruppe eine Bedingung ist

Gerade dabei treten Unterschiede zwischen der Lignin- und der Vanillinreaktion hervor.

Dafür, daſs die sogen. Ligninreaktionen einer aldehydartigen Substanz zuzuschreiben sind, spricht auch die Thatsache, daſs Holz, welches mit Alkalidisulfit durchtränkt ist, mit Anilinsulfat keine Rk. mehr giebt, daſs eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlsg. auf Holz wie auf Aldehyde reagiert, während Vanillin dagegen überaus unempfindlich ist, und daſs Holz, mit Hydroxylamin behandelt, nicht mehr die Aldehydreaktionen mit Phloroglucin etc. zeigt. (BotC. 1889. Nr. 23. Sep. 1—4.) SACHSSE.

Bernhard Fischer, *Über die Verunreinigungen der Handelssalicylsäuren und deren Nachweis.* Die vom Vf. angegebenen Methoden zur Bestimmung der in der Salicylsäure enthaltenen Kresotinsäuren stützt sich wesentlich auf das von PRESCOTT und EWELL (88. 1596) dafür vorgeschlagene Prinzip, durch Titrierung einer gewogenen Menge Salicylsäure mit Alkali das mittlere Molekulargewicht des Präparates zu ermitteln. Da die Kresotinsäuren ein höheres Molekulargewicht haben als die Salicylsäure, so wird die Kresotinsäure enthaltende weniger Alkali neutralisieren als reine Salicylsäure. Um die Resultate durch Wägungs- und Ablesungsfehler, sowie durch einen Carbonatgehalt der Alkalilsg. minder stark beeinflussen zu lassen, verwendet Vf. statt $^1/_{100}$ Normalalkali $^1/_{10}$ Barytlsg. und wägt 1,4—1,5 g des Präparates für die Titrierung ab. 1,438 g reine Salicylsäure gebrauchen 99,96 ccm $^1/_{10}$ Barytlsg. Da aber hierbei ein Minderverbrauch von 0,5 ccm schon einen Gehalt von 5,5% Kresotinsäure anzeigt, so lassen sich kleine Mengen der Verunreinigungen sehr schwer und gröſsere nicht genau genug auf diesem Wege nachweisen. Um die Bestimmung genauer zu machen, entfernt Vf. den gröſsten Teil der Salicylsäure durch Sättigung mit Calciumcarbonat, Eindampfen, Auskrystallisieren des Calciumsalicylats und Abfiltrierung desselben. Nach dreimal wiederholtem Auskrystallisieren reichert sich die mit den Waschwässern vereinigte Mutterlauge so an, daſs sie nunmehr fast gleichviel Salicylsäure wie Kresotinsäure enthält. Man scheidet nunmehr das Säuregemisch mit HCl aus, extrahiert mit A., trocknet den Auszug, wägt und titriert ihn mit Baryt. Für diese Bestimmung verwendet man etwa 80 g des Präparates und berechnet den Gehalt an Kresotinsäuren aus dem Befund des angereicherten Säuregemisches. Zwar tritt beim Kochen der konz. Lsgg. der unreinen Kalksalze durch Zers. des Calciummetakresotinats eine geringe Ausscheidung von Phenol ein, doch ist diese zu unbedeutend, um zu erheblichen Fehlern zu führen. Für den raschen qualitativen Nachweis der Kresotinsäuren benutzt Vf. die Erscheinung, daſs reine Salicylsäure unter W. nicht schm., kresotinsäurehaltige aber schon bei 14% Verunreinigung in sdd. W. zu einer teigigen M. wird und bei 30% sogar sch. Man sättigt 3 g des Präparates mit Calciumcarbonat, scheidet durch mehrmaliges Auskrystallisieren den gröſsten Teil des Calciumsilikates aus, sättigt mit HCl und kocht; enthielt die ursprüngliche Säure 3—5% Kresotinsäure, so schm. die nach dreimaligem Auskrystallisieren erhaltenen Säuren unter sdd. W. zu einem dicken Öltropfen. Zum Nachweis von α-Oxyisophtalsäure unterwirft man die Salicylsäure der Destillation mit Wasserdampf, wobei die Oxyisophtalsäure als leichtes graues Pulver oder in Form kleiner Wärzchen im Destillationsgefäſs zurückbleibt; sie hat F. 300—305°, swl. in W., wl. in Ä., ll. in A. Durch überschüssiges Barytw. wird sie gefällt, das Silbersalz ist wl.; das Kalksalz bleibt nach mehrmaligem Auskrystallisieren im letzten Filtrat. (PZtg. 34. 327—29. BODLÄNDER.

B. Studer, *Harnzuckernachweis durch Phenylhydrazin.* In einem Reagensrohr werden Phenylhydrazin 2,0, Natr. acet. 1,5, Aq. dest. 20,0 zusammen erwärmt und dann 50,0 Urin zugegeben. Sodann wird das Rohr 15—20 Minuten in sd. W. gelegt, hierauf rasch abgekühlt und nach vollständigem Erkalten durch ein kleines Filter filtriert. Der Nd. muſs mkr. untersucht werden. War Zucker vorhanden, so

finden sich bei mittlerer Vergrößerung sehr charakteristische Büschel von Krystallen oder auch isolierte Krystalle. Da es sehr zeitraubend ist, den ganzen Nd. mikroskopisch zu durchsuchen, so eignet sich diese Rk. besonders als Bestätigungsexperiment. Findet man Krystallbüschel, so ist Zucker sicher. Gleichzeitig warnt Vf. vor der Anwendung von Wismuttartrat in alk. Lsg. Man findet selten einen Harn, der bei langsamem Kochen mit diesem Reagens nicht schwärzlich wird, auch wenn Phenylhydrazin keinen Zucker anzeigt. (SchwW. **27**. 145. 3/5.) SACHSSE.

O. Curtmann, *Zum Nachweise des Harnzuckers.* Nach dem Urteile des Vf. übertrifft von den jüngst empfohlenen Methoden auch nicht eine weder die Kupfer-, noch die Wismutmethode. Was die Rk. mit Kali allein anlangt, so ratet er, bei großem Phosphorsäuregehalt die Mischung vor dem Erhitzen zu filtrieren. Auch kann man schon in einer kalten Lsg. die Ggw. von Zucker konstatieren, denn dieselbe wird, der Luft ausgesetzt, an der Oberfläche nach und nach bräunlich. Bei qualitativem Nachweis mittels FEHLING'scher Lsg. ist ein Kupferüberschuß und allzu langes Erhitzen zu vermeiden. Die quantitative Bestimmung wird durch Versetzen der h. Lsg. mit Chlorcalcium erleichtert, welches gelatinöses Calciumtartrat bildet, das dann das Kupferoxydul schneller mit zu Boden reißt. (SchwW. **27**. 115. 5/4.) SACHSSE.

R. Brücke, *Van Deens' Blutprobe und Vitalis' Eiterprobe.* Die Probe von VAN DEEN auf Blut im Harn, bei welcher man 5—6 ccm Harn mit 1 ccm Terpentinöl und 1 ccm Guajaktinkur versetzt, ist, wie VITALI gezeigt hat (**87**. 1528), nicht zuverlässig bei Anwesenheit von Eiter, weil in diesem Falle auch bei Abwesenheit von Blut Bläuung auftritt. Man setzt, um Blut auch neben Eiter nachweisen zu können, zuerst allein längere Zeit im diffusen Tageslicht aufbewahrte und mit kalt bereitetem Malzauszug sich sofort bläuende Guajaktinktur zu; tritt dabei keine Bläuung ein, so ist Eiter nicht zugegen, und man kann direkt durch Zusatz von Terpentinöl auf die Ggw. von Blut prüfen. Bewirkt aber die bloße Tinktur schon Bläuung, so filtriert man den Harn durch ein 2—3faches Filter und bringt die Tinktur auf den Filterrückstand; dieser bläut sich, wenn Eiter im Urin war, und dessen Ggw. kann durch mikroskopische Unters. sichergestellt werden. Bläut sich das Filtrat mit der Tinktur nicht, so fügt man dazu Terpentinöl und weist durch die dann erfolgende Bläuung die Ggw. von Blut nach. Bläut sich das Filtrat aber schon mit bloßer Guajatinktur, so muß man eine andere Probe desselben kochen, rasch abkühlen und dann mit Guajatinktur versetzen. Von allen bekannten organischen Körpern verliert allein das Hämatin durch Kochen nicht die Eigenschaft, die Bläuung durch Guajak zu vermitteln; Malzauszug, Mimosengummilösung u. a. büßen durch Kochen ihre Wirksamkeit ein. Wenn das gekochte Filtrat Guajak allein ohne Terpentinzusatz bläut, so liegt entweder eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Guajaktinktur vor, die durch Blut allein gefärbt wird — und das kann man schnell durch Prüfen der Tinktur mit gewässertem Blut feststellen —, oder der Urin enthält irgend eine vorläufig nicht näher bekannte Substanz, welche die Tinktur allein bläut und ihre Wirksamkeit durch Kochen nicht einbüßt. Geht aber das gekochte Filtrat des Urins mit Guajaktinktur erst auf Zusatz von Terpentinöl in der ersten oder zweiten Minute eine Bläuung ein, so ist die Ggw. von Blut mit Sicherheit nachgewiesen. (SWi. **98**. Abt. III. März; Sep. [23/3.*].) BODLÄNDER.

Th. Morawski, *Über den Nachweis von Harzöl und Harz.* Bei den meisten pflanzlichen und tierischen Ölen kann man durch Schwefelsäure von 1,53 D. und Essigsäureanhydrid Harzöl nachweisen, wenn man nicht erwärmt, sondern erst bei gewöhnlicher Temperatur mit dem letzteren schüttelt und dann Schwefelsäure zufügt. Bei Seifen läßt sich Harzölgehalt nachweisen, wenn man feine Späne von fester (Natron-)seife im Reagensglase mit konz. H_2SO_4 betropft und dann Essigsäureanhy-

drid zufügt, worauf nach einigem Hin- u. Herschwenken Rotviolettfärbung eintritt. Bei Schmierseifen ist zuerst die Fettsäure abzuscheiden und dann dieselbe zu prüfen. Die HOLDE'sche Rk. wird vom Vf. weniger zuverlässig gefunden. (Mitt. d. k. k. techn. Gewerbemus. zu Wien. 1889. 2. 74; ChZ. **13**. Rep. 134.) FRIEDHEIM.

A. Hilger, *Über die Erkennung fremder Farbstoffe.* Das Resultat einer gröfseren Unters. wird in folgenden Sätzen gegeben: 1. Der Bleiessigniederschlag ist bei vegetabilischen Farbstoffen bloſs für Kermesbeeren ausschlaggebend, derselbe ist violettrot. Die Kalkprobe, ausgeführt in einem Kelchglase durch Vermischen von 20 ccm Wein mit zwei Messerspitzen voll gebrannten Kalkes, hat besonders bei Malvengegenwart Bedeutung, wo sofortige Grünfärbung eintritt.

2. In Betreff der Erkennung von Teerfarbstoffen ist als Orientierungsprobe der von ARATA gemachte Vorschlag brauchbar: 50—100 ccm Wein läſst man zehn Min. mit 5—10 ccm einer 10%igen Kaliumdisulfatlsg. und 3—4 weiſsen entfetteten Wollfäden in einem Becherglase kochen. Bei Ggw. von Teerfarbstoffen ist der Faden beim Herausnehmen rotviolett gefärbt u. bleibt auf Zusatz von Ammoniak rot oder wird höchstens rotgelb. Anderenfalls wird er auf Zusatz von Ammoniak schmutzig grünweiſs. — Eine weitere Orientierungsprobe ist die Bleiessigfällung. Teerfarbstoffe werden durch Bleiessig nicht niedergeschlagen, das Filtrat erscheint demnach gefärbt.

3. Die Ausschüttelung mit Äther unter Ammonzusatz dient namentlich zur Erkennung des Fuchsins.

4. Die Schüttelprobe mit Quecksilberoxyd ist für Säurefuchsin und eine Reihe von Azofarbstoffen verwendbar. Dieselbe wird in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelben Quecksilberoxyds 1 Minute lang geschüttelt und nach dem Absetzen durch ein doppeltes Filter filtriert. Dieselbe Operation wird nochmals wiederholt, wobei jedoch aufgekocht wird. Ein klares gefärbtes Filtrat beweist stets die Ggw. eines der genannten Farbstoffe. — Das Verhalten des Weines, und zwar des angesäuerten und des ammoniakalisch gemachten gegen Amylalkohol, bleibt ebenfalls beachtenswert, namentlich das darauffolgende Ausschütteln des Amylalkohols mit wenig W., welches die Teerfarbstoffe schneller löst, und welche Lsg. dann zur weiteren Diagnostik benutzt werden kann.

6. Die spektroskopische Unters. bietet Sicherheit bei Ggw. von Rosanilinsulfosalzen, Säure, Fuchsin u. Amidoazofarbstoffen. Erstere zeigen im Spektrum zwischen D u. E ein charakteristisches Band, Azokörper zwei scharf getrennte Bänder zwischen C—D—E. Besonders geeignet sind für die spektroskopische Unters. die Filtrate vom Bleiessignd., nach der Behandlung mit Quecksilberoxyd u. die wss. Ausschüttlungen des Amylalkohols, der mit dem alk. gemachten Weine behandelt worden war.

7. Die Bestimmung des Mangangehaltes der Weinasche ist für die Erkennung von Heidelbeerzusatz unbrauchbar. (VBayr. **7**; ZÖA. **43**. 268—69.) ARENDT.

A. Campbell Stark, *Probe auf Antipyrin.* Man bringt in ein Reagensglas etwas Salpeter, fügt W. und dann einen Überschuſs von konz. H_2SO_4 zu und füllt mit der zu untersuchenden Fl. auf. Bei Ggw. von Antipyrin tritt sofort grüne Färbung ein. Die Rk. ist sehr empfindlich und nur für das Antipyrin charakteristisch. (PTr. [3.] **987**. 949.) BODLÄNDER.

Bourquelot und **Grimbert**, *Über die Bestimmung der Zuckerarten.* Vff. geben eine Übersicht der neueren Arbeiten auf diesem Gebiete. Sie gedenken zunächst der älteren Anschauung, daſs das Verhältnis zwischen dem reduzierten Kupferoxydul u. dem Zucker ein unter allen Umständen konstantes und für alle Zuckerarten gleiches sei. Dann werden die Arbeiten von SOXHLET angeführt, die diesen Irrtum aufdeckten, und die entsprechenden Vorschriften zur Ausführung der Bestimmungen gegeben. In gleicher Weise geben dann Vff. eine Übersicht über die neueren Arbeiten bezüglich des optischen Verhaltens der Zuckerarten und die darauf basierten Bestimmungsmethoden. (JPCh. [5.] **19**. 465—71. 15/5.) SACHSSE.

A. Herberger, *Etwas zur Geschichte der sogen. Pellet'schen Wasserdigestion.* Vf. weist darauf hin, dafs die Methode der Wasserdigestion schon lange vor PELLET in der Zuckerfabrik Waghäusel durch deren früheren Chemiker G. RAPP eingeführt worden sei. RAPP selbst hat seine Methode nicht veröffentlicht, indessen hat der damalige Leiter des Vereinslaboratoriums DEGENER in der Vereinszeitschrift 1882 darüber berichtet. Vf. teilt das RAPP'sche Original aus dem Archive der Zuckerfabrik Waghäusel mit und berichtet dann weiter über die Modifikationen, welche die Methode in Waghäusel selbst nach und nach erfahren hat, sowie über die Gründe, welche dazu führten, die Methode wieder zu verlassen und zu der STAMMER'schen Alkoholdigestion überzugehen. (DZI. **14.** 630—34. 17/5.) SACHSSE.

Sigm. Ziegler, *Eine Methode, um den Einfluſs des Bleiessigniederschlages auf die Polarisation zu bestimmen.* Vf. entwickelt eine Formel, nach welcher sich das Volum des Bleiessigniederschlages berechnen läfst. Man ersieht daraus, dafs der Bleiessigniederschlag (100 ccm Rübensaft und 10 ccm Bleiessig) etwas mehr als 1% des Volums einnimmt, und man mufs daher eine Korrektion anbringen. Bei Verwendung des SCHEIBLER-VENTZKE-Apparates würde sich dieselbe wie folgt ergeben: 1° Drehung entspricht hier bei 100 ccm Lag. 0,26048 g Zucker. Nun haben wir bei Zuckersäften nur 99 cm Lag., deshalb fällt die Polarisation zu hoch aus: $x : 99 = 0{,}26048 : 100$ oder $x = 0{,}25787$; d. h. bei Rübensäften entspricht 1° Drehung infolge des Bleiessigniederschlages blofs 0,25787 g Zucker. Hätte man einen Rübensaft mit $^1/_{10}$ Bleiessig geklärt, und es ergiebt sich eine Drehung von 48,3°, so ergiebt sich mit Berücksichtigung des Fehlers gerechnet, 13,7% Zucker, ohne dieselbe dagegen 13,839, also eine Differenz von ca. $^1/_{10}$% Zucker, was von SACHS und PELLET ebenfalls, jedoch auf andere Weise, gefunden wurde. (ÖU. **18.** 192—94. 17/5.) SACHSSE.

Theodor Breyer, *Die Bestimmung der Raffinose im Rohzucker.* Der scheinbare Rohrzuckergehalt berechnet sich aus der Polarisation vor und nach der Inversion u. der Thermometerablesung nach CLERGET's Formel, wobei bei einer Differenz von 0,5 oder darüber die Anwesenheit von optisch aktiven Substanzen neben Rohrzucker als erwiesen angesehen wird. Findet man nach der CLERGET'schen Formel weniger Rohrzucker als durch die direkte Polarisation, und sind keine FEHLING'sche Lag. reduzierende Substanzen vorhanden, so ergiebt sich der wahre Rohrzuckergehalt nach einer Kombination von CLERGET's und CREYDT's Formeln:

	Rohrzucker	Raffinose
A = Direkte Polarisation	+100	+100
B = Polarisition nach der Inversion bei t°	$-\left(44 - \frac{t}{2}\right)$	+ 50,7
C = Differenz für je 1° ursprünglicher Polarisation . .	$\left\{\frac{100 + 44 - \frac{t}{2}}{100}\right.$	0,493

Z% Rohrzucker; R% Raffinose:

$$1.\ A = Z + 1{,}85\ R;\quad 2.\ C = \frac{100 + 44 - \frac{t}{2}}{100} \cdot Z + 1{,}85\ R\,0{,}493;\quad Z = \frac{c - 0{,}493\,A}{144 - \frac{t}{2}} = \frac{c - 0{,}493\,A}{F_t};\quad R = \frac{A - Z}{1{,}85}.$$

Der Wert für F_t ergiebt sich aus der Tabelle:

t		F_t	
15,0	0,8720	16,5	0,8645
15,5	0,8695	17,0	0,8620
16,0	0,8670	17,5	0,8595 etc.

Hierbei kann angenommen werden, daſs die durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Drehungsänderungen sich nahezu aufheben, was durch Verss. Bestätigung fand. Will man die für die Temperatur nötige Korrektur berücksichtigen, so ergiebt sich die Formel $46{,}7 + \frac{t}{5}$ statt 50,7, so daſs man in obigen Formeln statt 0,493 den Ausdruck: $\frac{100 - 46{,}7 - \frac{t}{5}}{100}$ zu setzen hat, so daſs $Z = \frac{100\,C - \left(53{,}3 - \frac{t}{5}\right)A}{90{,}7 - 0{,}3\,t}$ wird. Die Inversion der Raffinose, bei welcher als Prodd. Lävulose, Galaktose und vielleicht Dextrose entstehen, geschieht durch Erhitzen der Polarisationsflüssigkeit (26,048 g in 100 ccm) in 50 ccm-Kölbchen, versetzt mit 5 ccm Salzsäure (d = 1,182), auf 68—69° (Dauer 5 Minuten). Die rasch abgekühlte Zuckerlsg. wird dann einige Stunden sich selbst überlassen. (ChZ. **13**. 559—60. 1/5. [Jan.] New.-York.) Wachter.

Alex. v. Asbóth, *Über die Stärkebestimmungsmethoden.* Die vom Vf. (**87**. 826 und 1061) angegebene Methode der Stärkebestimmung beruht darauf, daſs die verkleisterte Stärke mit Barytwasser einen unl. Nd. von der Zus. $BaO.C_{24}H_{40}O_{20}$ giebt; das in gemessener Menge zugefügte titrierte Barytwasser wird nach Zusatz von A. von dem in verd. A. ganz unl. Nd. abfiltriert und titriert; aus der Differenz gegen die Menge des ursprünglich angewandten Baryts läſst sich die Menge der Stärke berechnen. Des Vf's. Unterss. hatten bei reiner Stärke eine vollkommene Übereinstimmung der Resultate seiner Methode mit denen der Lintner'schen ergeben und auch bei Maisstärke (**88**. 871) solche, die nur wenig abwichen. Bei der Unters. von Getreidesorten dagegen fand Vf. ebenso wie Monheim (**88**. 425, vergl. auch Seyfert, **88**. 502 und Lintner, **88**. 778), daſs seine Methode einen höheren Gehalt an Stärke ergab, als die Lintner'sche. Die Ursache dieser Erscheinung liegt zum Teil in der Ggw. von Fett, welches entweder freie Fettsäuren enthält oder solche Fette, die durch Barytwasser leicht verseift werden und so einen Teil des Baryts zurückhalten. Aber auch, wenn das Fett durch Ä. extrahiert wurde, zeigten die Resultate immer noch Abweichungen von etwa 3% gegen die nach Lintner's Methode. Einen Grund dieser Abweichungen sieht Vf. darin, daſs der Rückstand, welcher bei der Lintner'schen Methode nach dem Filtrieren der in der Druckflasche befindlichen Fl. enthalten ist, noch Stärke enthält. Deren Ggw. in dem Rückstande wurde auſser durch Jodlösung auch durch Verzuckern mit Diastase nachgewiesen. Wenn Vf. früher bei reiner Stärke nach beiden Verfahren Resultate erhalten hat, die miteinander übereinstimmten, so lag das daran, daſs bei Anwendung der Lintner'schen Methode die Manipulation in der Druckflasche als überflüssig weggelassen und die Stärke direkt mit HCl invertiert worden war. Hier konnte sich also kein Rückstand von Stärke bilden. Gegen den Einwand von Schreib (**89**. I. 85), daſs die Verkleisterung der Reisstärke keine vollständige sei, führt Vf. zwei Analysen dieses Materiales an, bei denen die Stärkebestimmung gut übereinstimmende Ergebnisse gehabt hatte; notwendig ist es aber auch hierbei, daſs man die Proben vorher vom Fette befreit. (ChZ. **13**. 591 u. 611.) Bodländer.

Van der Marck, *Bestimmung des Dextrins in narkotischen Extrakten.* Das Verfahren Pannetier's zum Nachweise von Verfälschungen von narkotischen Extrakten durch Dextrin besteht darin, daſs man 2 g des Extraktes in 50 ccm W. l. u. mit 5 ccm Blei fällt. Das Filtrat wird durch H_2S von Blei befreit und auf $^1/_5$ seines Volums eingedampft. Durch Zufügung des gleichen Volums Weingeist soll alles

Dextrin und ein Teil der Alkalisalze gefällt werden. Die Fällung wird abfiltriert, mit A. gewaschen, getrocknet und gewogen; zur gröfseren Sicherheit kann man das Dextrin invertieren und mit FEHLING'scher Lsg. bestimmen. Vf. fand bei Prüfung des Verfahrens, dafs aus einer Lsg. von 5 und 10% Dextrin mit Extractum belladonnae durch Weingeist keine Fällung hervorgerufen wird; bei 15% Dextrin entsteht nur eine schwache Trübung, und bei 20% wird nur ein Drittel des Dextrins gefällt. Bei Zufügung von viel mehr A. zu einer 20%igen Dextrinlsg. enthielt das Präzipitat 67% des Dextrins. Aus diesen Gründen hält Vf. die PANNETIER'sche Methode für unbrauchbar; er versuchte, durch Inversion des Dextrins dasselbe zu bestimmen. Es zeigte sich, dafs die Lsgg. von Extractum belladonnae und Extractum hyoscyami, nachdem sie durch Bleilsg. gefällt und durch SH_2 entbleit worden waren, noch FEHLING'sche Lsg. reduzierten, doch entsprach das Reduktionsvermögen von 1 g Extrakt nur einer 0,8 g entsprechenden Menge Glykose. Die Inversion von Dextrin durch zweistündiges Erhitzen mit 2%iger HCl auf 90° ergab bei der Titration einen Verlust von 8,8% Dextrin; der Verlust stieg bei dreistündigem Erhitzen auf 19,9%. Trotz dieser beiden Fehlerquellen glaubt Vf., dafs das Verfahren zur Entdeckung grober Verfälschungen noch nützlich sein kann. (NedPh. April; Anl. 8. 116—18.)
BODLÄNDER.

G. Teixeira, *Die Milch.* In dem Artikel sind einige der seither zur Analyse der Milch vorgeschlagenen Methoden aufgeführt. Um einen Zusatz von *Mandelmilch* in der Milch zu entdecken, soll man nach dem Vf. einige Tropfen einer Lsg. von Amygdalin hinzufügen. Tritt hierauf Geruch nach HCN auf, so war Mandelmilch zugesetzt worden (Rk. auf Emulsin). Die Emulsionen anderer Samen (*Lein-, Hanf- und Mohnsamen*) lassen sich durch den Geruch oder Geschmack oder durch die mikroskopische Unters. nachweisen. Um einen Zusatz von *Eieralbumin* in der Milch nachzuweisen, wird das Caseïn in der Kälte mit Essigsäure ausgefällt und das Filtrat aufgekocht. Das Eiweifs der Samenemulsionen oder der Vogeleier fällt alsdann nieder. *Gummi, Dextrin* und *Traganthgummi* lassen sich durch Koagulieren der Milch mit Essigsäure und Zusatz von A. erkennen. Erzeugt dieser einen Nd., so können jene Gummiarten zugegen sein. Bei Ggw. von *Fischleim* und *Gelatine* giebt das Filtrat von der Ausfällung des Caseïn's durch Essigsäure mit Galläpfeldekokt oder Tanninlsg. einen Nd. Tritt ein solcher Nd. auf, so waren Fischleim oder Gelatine zugegen.

Hammelhirn läfst sich durch das Mikroskop in der Milch auffinden. Gelingt dies nicht direkt, so wird die Milch mit Ä. ausgezogen, vorsichtig zum Sirup eingedampft (die mit Ä. erschöpfte Milch oder der äther. Auszug? B.), der zähe, braune, unangenehm riechende Rückstand verkohlt, die Kohle mit HNO_3 ausgezogen und die Lsg. mit molybdäns. Ammonium auf Phosphorsäure geprüft. Tritt eine gelbe Färbung auf, so war Gehirn zugesetzt worden. *Alkalidicarbonate* sind zugesetzt worden, wenn das Filtrat von der Koagulation des Caseïns durch Essigsäure mehr als 0,33% Asche hinterläfst. (Or. 12. 163—67. Mai.)
BORNTRÄGER.

P. Vieth, *Die Methoden zur Bestimmung des Fettes in der Milch.* Vf. giebt eine Übersicht der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden; er teilt sie ein in solche, die aufserhalb des Laboratoriums von Leuten ohne analytische Vorbildung ausgeführt werden können, und in solche, die für die Anwendung im Laboratorium durch geübte Analytiker bestimmt sind. Zu der ersten Klasse gehören: der auf einfachem Zentrifugieren der Milch und Ablesung der Menge des Rahms beruhende Kontrollapparat; der *Lactocrit*, bei welchem durch Behandlung mit konz. Säuren die Fettteilchen isoliert und in der Zentrifuge vereinigt werden; die optischen Methoden, die auf der Annahme beruhen, dafs Undurchsichtigkeit der Milch in direktem Verhältnisse zu der Menge des Fettes steht (sie sind alle höchst unsicher, am wertvollsten

ist noch Feser's Laktoskop); Soxhlet's aräometrischer Prozeſs (liefert die genauesten Resultate); Cronander u. Liebmann's Verfahren, bei welchem Milch mit Kalilg. versetzt und mit Ä. geschüttelt wird; der Ä. wird verdunstet und der Rückstand wird gewogen; Marchand's Verfahren der Anwendung des Laktobutyrometers, bei welchem Milch mit Ä. in kalibrierten Röhren geschüttelt und dann unter Zusatz von A. weiter geschüttelt wird; die Mischung teilt sich beim Absetzen in drei Schichten, von denen ein Zehntelkubikzentimeter der obersten 0,2% Fett anzeigt unter Zurechnung von 1,2% in Lsg. gebliebenen Fettes; endlich Short's Methode (**88.** 1312, vgl. nachstehendes Referat). Nur zur Anwendung im Laboratorium sind folgende Methoden geeignet: Diejenigen, in welchen das Fett aus dem Rückstande der Milch, der mit keiner indifferenten Substanz versetzt ist, durch Ä. extrahiert wird (diese Methoden sind ungenau und werden nicht mehr angewandt); Muter's Verfahren, das Fett zusammen mit dem Caseïn zu fällen und zuerst mit W., dann mit A. und schlieſslich mit Ä. zu waschen; das in Ä. l. wird nach Destillation des Ä. gewogen; die Verfahren von Abraham, Adams, Soxhlet und vielen anderen Autoren, bei denen die Milch mit einer indifferenten Substanz eingedampft und extrahiert wird; das Verfahren von Morse (**87.** 1449), bei welchem die über trocknem Kupfersulfat getrocknete Milch mit PAe. extrahiert wird; die Lsg. wird verseift und die Menge des zur Verseifung erforderlichen Alkalis wird bestimmt; Röse's Verfahren (**88.** 560), bei welchem die mit NH_3 alkal. gemachte Milch mit einem Gemische von Ä. und PAe. geschüttelt und das Fett in einem aliquoten Teile des Gemisches gewichtsanalytisch nach dem Verdunsten bestimmt wird; Schmidt's Verfahren (**88.** 1140), beruhend auf Behandlung der Milch mit h. konz. HCl, Schütteln mit Ä., Messung des Volums des Ä. und Wägung des Fettes, das bei Verdunstung eines aliquoten Teiles der äther. Lsg. zurückbleibt.

Von allen Verfahren haben sich die von Adams — Eintrocknen der Milch auf Papierstreifen — und von Soxhlet — Eintrocknen auf Gips — am besten bewährt. (Anl. **14.** 86—89.) Bodländer.

O. Reitmair, *Short's Methode der Milchfettbestimmung.* Vf. hat die von Short (**88.** 1312) angegebene Methode, welche auf der Verseifung der Fette in der Milch und Abscheidung und Messung der unl. Fettsäuren beruht, mit den Resultaten der Soxhlet'schen aräometrischen Methode verglichen. Da die Unters. von 18 Milchsorten Differenzen von — 0,45 bis + 0,72 % in der Fettmenge, also im Maximum von 25 % des Fettgehaltes, ergab, so hält Vf. die Short'sche Methode für analytische Zwecke für unbrauchbar (ZAng. **89.** 288—90; Bonn, Labor. der landw. Versuchsstation.) Bodländer.

J. Sebelien, *Über Fettbestimmungen in Buttermilch nach Soxhlet's aräometrischer Methode.* Die Abweichungen der Resultate der aräometrischen Fettbestimmung von der gewichtsanalytischen sind bei gesäuerter Buttermilch gröſser als bei süſser. Von saurer Buttermilch gaben 18 unter 33 Bestimmungen einen Fehler von über 0,1% und 15 von unter 0,1%. Bei 12 Unterss. von süſser Milch wurde eine mit einer Abweichung von 0,2%, eine mit einer solchen zwischen 0,1—0,2% und 10 mit dem Fehler von unter 0,1% gefunden. (MolkZ. **2.** 509; VNa. **3.** 354.) Proskauer.

Berg, *Patentzentrifugalmilchprüfer.* Fjord (MolkZ. **2.** 369. 381) hat ein Verfahren zur Milchprüfung angegeben, welches auf dem Prinzip beruht, aus dem mittels Zentrifuge ausgeschiedenen Rahm bestimmter Mengen einer Milchprobe den Wert derselben festzustellen. Der hierzu hergestellte Apparat besteht aus einer der Zentrifuge von Burmeister und Wain ähnlichen aufsetzbaren Metallscheibe, an deren Umfang die zu zentrifugierenden Röhrchen mit der Milch angebracht sind. Vf. hat diese Einrichtung für alle Zentrifugensysteme brauchbar gemacht. (MolkZ. **2.** 507; VNa. **3.** 355.) Proskauer.

De Laval's, *Rahmbestimmungsapparat „Kranometer"*. Für das von FJORD aufgefundene Verfahren (s. obiges Ref.) hat Vf. einen Apparat konstruiert, der sich in der Konstruktion dem Laktokrit anlehnt und ebenfalls für den Separatorbetrieb bestimmt ist. (MolkZ. **2**. 426; VNa. **3**. 355.) PROSKAUER.

J. Klein, *Prüfung des Block'schen Hilfsapparates zur Soxhlet'schen Fettbestimmungsmethode*. Der Apparat bezweckt die rasche Abscheidung der Ätherfettschicht mit Hilfe der Zentrifugalkraft. Dieser Apparat bewährte sich bei Vollmilch sehr gut, indem nach 5—10 Minuten langem Drehen eine zur Unters. hinreichende Menge Ä. ausgeschleudert war. Bei Magermilch blieb nach längerem Drehen die Ätherschicht zu gering. (Ber. Thät. milchw. Inst. Proskau. 1887/88.; VNa. **3**. 355.) PROSK.

Rowland Williams, *Über die Jodabsorption von Butterfett*. Eine grofse Anzahl Butterproben unzweifelhaft echter Beschaffenheit und aus verschiedenen Ländern stammend, zeigte eine Jodabsorption, die mit einer Ausnahme von 32,35 — 40,36 % schwankte; eine sowohl nach der Herkunft, als nach den übrigen Analysenergebnissen unzweifelhaft echte Probe gab die Jodzahl 23,60. Nur eine Probe erreichte die Zahl 40,36, die übrigen entfernten sich nicht weit von der Mittelzahl 35,39. Da Margarinbutter guter Beschaffenheit die Zahlen 62,29—65,82 und schlechterer Art von 71,51 bis 75,22 gaben, so ist es wohl möglich, aus der Jodzahl von Butterproben ein Urteil über eine etwaige Verfälschung zu gewinnen. Das ist um so wichtiger, als die Vers. von ALLEN (**89**. I. 169) ergeben haben, dafs ganz echte Butter unter Umständen eine weit unter der Norm liegende Menge flüchtiger Fettsäuren haben kann. Vf. hat erfahren, dafs die Jodzahl von Sommerbutter gegen die der Winterbutter derselben Gegend oft grofse Unterschiede zeigt, und wird diesen Punkt noch weiter prüfen. (Anl. **14**. 103—5.) BODLÄNDER.

B. William Johnstone, *Bestimmung der löslichen und unlöslichen Fettsäuren in der Butter*. Man verseift die Butter mit einer gemessenen Menge alkoh. Kalilsg. und titriert den Überschufs an Kali mit Schwefelsäure zurück. Dann verjagt man den A., versetzt mit einem Überschufs von Säure, erwärmt, bis die Fettsäuren schmelzen, filtriert durch ein (nicht gewogenes) Filter und wäscht, bis das abfliefsende W. keine saure Rk. mehr zeigt. Man läfst Filter samt Inhalt an der Luft trocknen, l. die unl. Säuren durch trockenen Ä. und bringt die äth. Lsg. in ein tariertes Gefäfs, in welchem der Ä. verdunstet und der Rückstand gewogen wird. Darauf giebt man titrierte Kalilsg. im Überschufs in das Gefäfs, und nach erfolgter Sättigung der Fettsäuren titriert man den Überschufs an Kali zurück. Man hat dann neben der direkten Bestimmung der unl. Fettsäuren noch in der Differenz zwischen dem von der Butter und dem von den unl. Fettsäuren gebrauchten Alkali die Daten um die Menge des von den l. Fettsäuren verbrauchten Alkalis festzustellen, und man kann daraus Schlüsse auf die Zus. der l. Fettsäuren ziehen. Vor der REICHERT-WOLLNY'schen Methode soll das Verfahren auch noch den Vorzug haben, dafs es auch ohne die Anwendung so grofser Vorsichtsmafsregeln, wie sie jetzt für diese Methode mit Recht für erforderlich geachtet werden, genaue Ergebnisse liefert, und dafs von den l. Säuren nicht nur die flüchtigen bestimmt werden. — Ferner macht Vf. auf die Rk. aufmerksam, wonach Glycerin mit Kalilauge Kaliumacetat, Kaliumformiat und Wasserstoff giebt, sowie auf die Rk.:

$$C_3H_8O_3 + KHO = C_6H_5KO_3 + 2H_2O.$$

Vf. hält es für möglich, dafs diese Rk. bei „nascierendem" Glycerin und einem Überschufs von Kali Irrtümer in der Butteranalyse hervorrufen könne, ohne indessen den Gegenstand weiter zu verfolgen. (Anl. **8**. 113—14.) BODLÄNDER.

W. Thörner, *Beitrag zur Untersuchung der Fette*. Vf. bringt die Resultate der Unters. von Hammel- und Rindstalg, Schweineschmalz, rohem Palm- und Palmkernöle und einem Gemenge von 1 Tl. Rindstalg und 1 Tl. Palmkernöl. Er empfiehlt,

den Brechungsexponenten des geschmolzenen Fettes bei 60° mit einem PULFRICH'schen Refraktometer zu bestimmen, um Anhaltspunkte zur Vergleichung der Prodd. oder zur Feststellung der Identität zu gewinnen.

Die betr. Brechungsexponenten sind bei 60° für:

Wasser	1,3287	Gemenge von 1 Rindstalg und 1 Palmkernöl	1,4468
Hammeltalg	1,4504	Baumwollsamenöl	1,4570
Rindertalg	1,4527	Olivenöl	1,4548
Schweineschmalz	1,4539	Butterfett, ausgeschmolzen	1,4477
Palmöl (roh)	1,4506		
Palmkernöl	1,4435		

(ZA. 1889. 309. 1/6. Unters.-Amt Osnabrück.) FRIEDHEIM.

Van der Marck, *Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den Cocablättern.* Nach einer Kritik der bisher vorgeschlagenen Verfahren giebt Vf. folgende Vorschrift: 50 g gepulverte Cocablätter werden mit 20 g Magnesia und W. bei 60° eingetrocknet und mit A. perkoliert; der Ä. wird abdestilliert, der Rückstand wird mit 2 %iger HCl — etwa 30 ccm — ausgezogen, der Auszug wird filtriert, mit Ä. ausgeschüttelt, bis dieser keine färbenden Substanzen mehr aufnimmt, dann wird er mit NH_3 alk. gemacht und mit Ä. ausgeschüttelt. Der äth. Auszug wird über Chlorcalcium entwässert, von diesem abpipettiert, der Ä. wird destilliert, der Rückstand im Exsikkator getrocknet u. gewogen. (Ned. Tijdschr. v. Pharm. **89**. 116; PZtg. **39**. 282). BODL.

J. Moritz, *Zur Glycerinbestimmung im Wein.* Vf. stellte fest, daſs wasserhaltiges Glycerin bei 1 stündigem Trocknen im Wassertrockenschrank einen sehr bedeutenden Gewichtsverlust erleidet, der unter sonst gleichen Verhältnissen in der Regel relativ um so gröſser ist, je kleiner die angewandte Glycerinmenge war. Wasserfreies oder wenigstens nahezu wasserfreies Glycerin erleidet bei 1 stündigem Trocknen einen relativ unbedeutenden Gewichtsverlust, der unter den obwaltenden Versuchsbedingungen im Mittel ca. 0,5% des angewandten Glycerins betrug. Vf. suchte ferner die Frage zu beantworten, wie sich Glycerin verhält beim Auskochen mit 96%igem A., darauffolgender Alkoholätherbehandlung und bei 1 stünd. Trocknen im Wassertrockenkasten, u. giebt die Verluste an: a. nach der Alkoholätherbehandlung u. Trocknen, b. nach dem Eindampfen des in 100 ccm W. gel. Glycerins mit 3 g Sand, bis ein zerreiblicher, aber noch weicher Rückstand bleibt, auf flott wirkendem Wasserbad und durch darauf folgendes Auskochen mit 150 ccm 96%igem A. in drei Malen zu je 50 ccm. Es findet sich in der Abhandlung eine protokollarische Zusammenstellung der Resultate, die ergaben, daſs die Verflüchtigung des Glycerins von dem A.-Gehalte der Lsg. nicht wesentlich abhängig ist, sofern dieser zwischen 5—10 Volumprozenten beträgt. Dann wurde der Einfluſs der Neutralisation des Säuregehaltes und überschüssigen Kalkzusatzes auf die Glycerinbestimmung ermittelt. Es ergab sich:

1. Verlust an Glycerin durch 1 stündiges Trocknen im Wassertrockenkasten (Mittel aus 2 Verss.)	0,535%
2. Durch Alkoholätherbehandlung (2 Bestimmungen)	0,91 „
3. Durch Eindampfen mit 100 ccm 5—10 Volumproz. A. enthaltenden W. (Mittel aus 4 Bestimmungen)	2,41 „
4. Durch dreimaliges Auskocken mit 96%igem A. (Mittel aus 2 Best.)	1,875 „
5. Verlust bei Ggw. von Weinstein u. Behandlung mit überschüssigem CaO-W. (2 Bestimmungen)	0,18 „
Verlust im ganzen	5,91%

des angewandten Glycerins.

Die Flüchtigkeit des Glycerins bedingt bei seiner Bestimmung im Weine keine so groſsen Fehler, als man früher anzunehmen geneigt war. Zum gleichen Resultat

gelangte KULISCH. (Ber. K. Lehranst. für Obst- u. Weinbau. Geisenheim. 1887/88. S. 85.) (AGes. **5**. 349—56. Berlin.) PROSKAUER.

Carl Windisch, *Über Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Fuselöles in Trinkbranntweinen.* Vf. berichtet in Ergänzung der Veröffentlichung von SELL (**88**. 1631) über die Erfahrungen, welche mit den einzelnen Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Fuselöls gemacht worden sind. Von den qualitativen Methode bewährten sich nur wenige als einigermaſsen genügend. Am besten macht man zunächst die Geruchsprobe entweder nach dem Verdünnen des Branntweins mit W. auf etwa 10—15%, oder durch Ausspülen eines Becherglases mit 5 ccm Branntwein und Umschwenken des Glases. Darauf extrahiert man den Branntwein genau nach der bei der MARQUARDT'schen Methode angegebenen Weise (**82**. 648) mit Chlf., prüft den Verdampfungsrückstand des Chlf. auf seinen Geruch und verwandelt ihn mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 in Baldriansäure, deren Geruch bei Abwesenheit von äther. Ölen hervortritt. Mit einem anderen Chloroformextrakte empfiehlt sich, namentlich bei Ggw. äth. Öle, die UFFELMANN'sche Methylviolettprobe (**86**. 745) anzustellen. Man kann zu diesen Proben die Chloroformschicht aus der RÖSE'schen Schüttelbürette verwenden.

Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung sind die wichtigsten die RÖSE'sche, die kapillarimetrische u. stalagmometrische von TRAUBE, die anderen Methoden von HAGER (**82**. 712), LAVALLE, EKMANN (ChZ. **12**. 564) liefern ganz unzuverlässige Resultate. Nach der MARQUARDT'schen Methode wird der Amylalkohol nur unvollständig oxydiert, auch wird es schwer sein, sie so zu verbessern, daſs sie den gestellten Anforderungen entspricht. Bisher hat sich gezeigt, daſs man bei Ggw. kleinerer Mengen Amylalkohol etwa $^2/_3$, bei gröſseren Mengen nur etwa $^1/_2$, u. selbst weniger, des wirklich vorhandenen Amylalkohols in Baldriansäure überzuführen vermag. Die RÖSE'sche Methode lieferte in allen Fällen vorzügliche Resultate.

Da bei dem HERZFELD'schen Apparate die Ablesung der Steighöhen nicht so genau vorgenommen werden kann, wie es bei den relativ-geringen Differenzen der Steighöhen wünschenswert schien, so hat Vf. den Apparat in der Weise modifiziert, daſs er den Radius der Röhre auf 2,1 mm verkleinern lieſs, wobei sich die Kapillarität noch nicht bemerkbar macht. Der Apparat hat nun folgende Gestalt: Der untere 20 ccm fassende Teil und die Birne am oberen Ende sind unverändert geblieben, nur letztere ist so weit vergröſsert, daſs sie 180—200 ccm faſst, die ganze Fl. (20 ccm Chlf., 100 ccm A. und 1 ccm H_2SO_4) also bequem aufnimmt und ein kräftiges Schütteln zuläſst. Die graduierte Röhre hat einen Radius von 2,1 mm und faſst 2,5 ccm, ist in 0,02 ccm eingeteilt. Die ganze Röhre ist 18 cm lang, 1 ccm hat daher eine Länge von 7,2 cm und 0,02 ccm eine solche von 1,45 mm. Damit ist das absolut sichere Ablesen von 0,01 ccm erreicht. Für weniger genaue Unterss. genügt eine Bürette, deren Röhre nur 3 ccm faſst. Bezüglich des Stalagmometers und Kapillarimeters hat sich (**88**. 1631) eine bestimmte Beziehung zwischen Steighöhenerniedrigung und Erhöhung der Tropfenzahl, die durch gleiche Mengen derselben Substanz oder andere Umstände hervorgerufen werden, ergeben. Bei den vom Vf. benutzten Apparaten war die Erhöhung der Tropfenzahl (gemessen in Tropfen) = 1,7 mal der Steighöhenerniedrigung, gemessen in mm. Vf. hat eine Reihe von Substanzen auf die Steighöhe im Kapillarimeter und auf die Tropfenzahl im Stalagmometer geprüft. (AGes. **5**. 373—93. Mai.) PROSKAUER.

Kuniyosi Katayama, *Die Untersuchung einer blutverdächtigen Masse in der Brandasche.* Die aus der Asche eines durch Verbrennen Umgekommenen ausgelesenen Blutmassen lösten sich in verd. Natronlauge und Eisessig nach dreitägigem Stehen auf. Die alkal. Lsg. zeigte mit Schwefelammon sofort ein sehr deutliches Spektrum des reduzierten Hämatins. Regelmäſsige Häminkrystalle konnten nicht gewonnen werden. Die schwarzbraune Blutmasse kam also der Veränderung eines Blutes un-

gefähr gleich, welches eine Stunde lang einer Hitze von ca. 140° ausgesetzt w... Dieser praktische Fall ist ein Beweis für die Richtigkeit der früheren Angabe ... Vf's., welcher Natronlauge und Eisessig als das beste Lösungsmittel für eine h... erhitzte Blutmasse vorschlug und das Spektrum des reduzierten Hämatins als ein ... der gerichtsärztlichen Praxis recht empfehlenswertes Spektrum betrachtete (**89**. I. ... (Z. Med.-Beamte **2**. 176—77. Juni. Tokio. Gerichtl. med. Inst.) PROSKAUER.

Gréhant und **Quinquaud**, *Harnstoffbestimmungen im Blute und in den M... keln.* Vf. wandten Muskeln und Blut von Kaninchen an. In zwei Verss. wu... gefunden:

In 100 g Blut	35,1 mg	98,9 mg	Harnstoff
„ „ Muskeln	37,8 „	107,3 „	

Vff. schliefsen daraus, dafs sich der Harnstoff in den Muskeln zu bilden schein... Nach weiteren Analysen enthalten 51 g der Muskeln des Rochen 1 g Harnstoff, al... 50 mal mehr als die Säugetiere, während das dem Herzen entnommene Blut eine vi... geringere Menge zu enthalten schien. (Cr. **108**. 1092. [27/5.*].) SACHSSE.

R. Luther, *Beitrag zur Knop-Hüfner'schen Harnstoffsbestimmungsmethode.* B... kanntlich bleibt bei der Anwendung der KNOP'schen Methode zur Bestimmung d... Harnstoffs immer ein Teil des Stickstoffs zurück, und zwar zum Teil, wie die folgen... den Verss. beweisen, als Salpetersäure, zum anderen Teile in nicht oxydiertem Z... stande. Da alle Beobachter konstatiert haben, dafs der N-Verlust um so gröfser i... je konz. die Lsg. ist, und es dem Vf. gerade darauf ankam, einen möglichst grofs... Teil des N in der Entwickelungsfl. zu behalten, so wandte Vf. eine 20%ige Harn... stofflsg. an. Der nach der Zers. dieser Lsg. in der Fl. zurückbleibende N liefs sich zu... Teil durch Magnesiumoxyd als NH_3 abdestillieren, zum anderen Teile war derselbe... wie erwähnt, als Salpetersäure vorhanden. Die Menge derselben wurde annähern... bestimmt, und es ergab sich, dafs mindestens 3—4% des N zu Salpetersäure oxydiert... waren. Was das Vermeiden dieser Fehlerquellen anlangt, so kennen wir gegen die... erste kein Mittel, wohl aber gegen die zweite (Bildung von Salpetersäure), und zwar... Glykose. Dieselbe scheint die Salpetersäure in statu nascendi zu reduzieren und so... eine Anhäufung derselben zu verhindern. Nach der Meinung des Vf.'s hat hiernach... das KNOP-HÜFNER'sche Verfahren fürs erste keinen Anspruch auf eine wissenschaftl... lich genaue analytische Methode, da eine solche voraussetzt, dafs der Verlauf der... Rk. u. alle Nebenumstände genau bekannt sind. Dies trifft aber bei dem genannten... Verfahren nicht zu. (Z. **13**. 500—5. 20/6.) SACHSSE.

Fölsing, *Bestimmung des Gerbstoffs im Sumachextrakt.* Hierüber wird folgendes berichtet: Myrobolan-, Dividivi- und Sumachextrakt enthielten einander sehr ähnliche Gerbstoffe, die als Tanninersatz dienen können. Im Myrobolanextrakt sei Myrobolangerbstoff und Ellagengerbsäure, im Dividiviextrakt Gallus- und Ellagengerbsäure, im Sumachextrakt Sumachgerbstoff und Gallussäure enthalten. Da man es in der Hand habe, aus dem gleichen Materiale durch mäfsige Extraktion einen gerbstoffreichen, gallussäurearmen Extrakt, durch lang andauernde Extraktion ein gröfseres Rendement bei Abnahme des Gerbstoffgehaltes und Zunahme der Gallussäure zu erhalten, so sei eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmungen beider von Wert. 5 g Extrakt zu 1 l gelöst und mit Chamäleon titriert, giebt Gallussäure und Gerbstoff. 5 g Extrakt, bei 100° C. in der Platinschale getrocknet, mit absolutem Äther dreimal ausgekocht, in einem Literkolben filtriert, nach Verjagung des Ä. mit W. zur Marke aufgefüllt und mit Chamäleon titriert, ergiebt Gallussäure, resp. die Differenz beider Titrationen, den Gerbstoffgehalt. (Chemiker-Verein in Hamburg. [29/5.*]; ChZ. **13**. 746.) ARENDT.

John Tsawoo White, *Bestimmung des Gerbstoffs im Thee.* Um verschiedene Methoden der Gerbstoffbestimmung zu prüfen, stellte sich Vf. einen wssr. Theeauszug

dar, von dem er aliquote Teile für die einzelnen Bestimmungen verwandte. Fällung mit gemessenen Mengen Bleiacetat in essigsaurer Lsg. und Bestimmung des in Lsg. gebliebenen Bleis, führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen, weil die Zus. des Bleitannats keine konstante ist. Bei Fällung mit Zinksulfat wurden die besten Ergebnisse erhalten, als zum Theeauszug erst Chlorammonium und dann das Sulfat zugesetzt wurde, weil dann die Fällung von Zinkoxyd verhindert wird. Der Nd. wird getrocknet und gewogen, dann geglüht und wieder gewogen; die Differenz ergiebt die Menge des Tannins. Es wurden ferner noch Vers. zur Bestimmung des Tannins durch Schütteln mit Kupfer- und Zinkhydroxyd, sowie durch Fällung mit Aluminiumacetat angestellt. Das letztere scheint ein geeignetes Mittel zu sein, Tannin von Gallussäure zu trennen, da aus schwach essigsaurer Lsg. nur das erstere, und zwar vollständig gefällt wird. Die Verss. werden noch fortgesetzt. (ChN. **59**. 261—62).

BODLÄNDER.

M. v. Lorenz, *Zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien.* Vf. verteidigt seine (**88**. 309 u. 426) angegebene Methode gegen die Bemerkungen von GOLDENBERG, GEROMONT & Co. (**88**. 646) der *Nienburger Weinsteinsäurefabrik* (**89**. I. 301) und von BOESSNECK (**89**. I. 555). Die Angabe von GEROMONT, daſs der mit einem Überschuſs von Essigsäure, wie ihn Vf. anzuwenden empfiehlt, gefällte Weinstein hartnäckig Essigsäure zurückhalte, ist falsch. Man kann den nach des Vf.'s Verfahren erhaltenen Nd. beliebig lange bei 140° trocknen, ohne daſs er eine merkliche Abnahme der Acidität zeigt, was der Fall sein müſste, wenn er Essigsäure einschlösse. Ein Überschuſs der Essigsäure zur Fällung ist aber nötig, damit der gesamte Weinstein ausgefällt werde; durch den Überschuſs der Essigsäure werden nicht mehr saure humose Substanzen ausgefällt, als nach dem GOLDENBERG'schen Originalverfahren, sondern 15 % weniger. — Die Anwendung von Lackmustinktur bei der Titration empfiehlt sich sehr vor der Tüpfelmethode mit Lackmuspapier; nur muſs man 3—4 ccm der nach des Vf.'s Vorschrift bereiteten Tinktur anwenden, damit der braune Farbenton der ursprünglichen Lsg. verdeckt wird. — Die Ansicht, daſs alle Bestimmungsmethoden der Weinsäure zu hohe Resultate liefern, ist in dieser Allgemeinheit falsch; weinsaurer Kalk giebt nach der GOLDENBERG'schen Originalmethode fast immer zu niedrige, und nach der Salzsäuremethode noch niedrigere Resultate. Hochgrädiger Weinstein giebt bei der Salzsäuremethode häufig etwas mehr als bei der Originalmethode, niedriggrädiger, hefehaltiger verhält sich umgekehrt, und bei diesem ist die Salzsäuremethode den anderen vorzuziehen. Dies gilt in erhöhtem Maſse bei der Analyse von Hefen, bei denen ohne Anwendung von HCl zu viel humose saure Substanzen mit titriert werden würden, deren schädlichen Einfluſs die Nienburger Weinsteinsäurefabrik hervorgehoben hat. (ChZ. **13**. 693—94.)

BODLÄNDER.

C. R. Cross und **F. J. Bevan**, *Werthestimmung von kaustischem Natron.* Titriert man das technische Ätznatron einmal mit Lackmus als Indikator, ein andermal mit Methylorange, so erhält man im letzteren Falle höhere Werte für den Gehalt an Alkali. Die Ursache liegt darin, daſs bei Anwendung von Lackmus Neutralität der heiſsen Lsg. eintritt, sowie das gesamte Alkali durch die Säure gesättigt und die *Thonerde* anfängt, gelöst zu werden, da Aluminiumsulfat Lackmus rötet. Wird Methylorange angewandt, so tritt die Entrk. erst ein, wenn auch die gefällte Thonerde durch die H_2SO_4 gelöst ist, da Aluminiumsulfat gegen Methylorange neutral reagiert. Wurden in reinen Ätznatronlsgg. von bekanntem Gehalt bestimmte Mengen von gefällter Thonerde gelöst, und wurden die Lsgg. mit Lackmus, Phenolphtaleïn, Cochenille und Methylorange als Indikatoren titriert, so war die Endrk. bei Lackmus undeutlich, bei Phenolphtaleïn scharf und dem Alkaligehalt genau entsprechend, bei Cochenille minder scharf als bei Methylorange, aber wie bei dieser einer Neutralisation auch der Thonerde entsprechend. Den Thonerdegehalt kann man demnach aus

der Differenz der Titrationen mit Phenolphtaleïn und Methylorange ermitteln; 1 Mehrverbrauch an Normalsäure im letzteren Falle entspricht einem Gehalt 0,0212 g Al_2O_3, wonach sich als neutrales Salz das Sulfat $2Al_2O_3.5SO_3$ ergiebt. trationen von technischem Ätznatron unter diesen Bedingungen führten zu eine halt an Thonerde, der mit dem gewichtsanalytisch ermittelten annähernd üb stimmte. Ggw. von *Natriumsulfit* übt keinen störenden Einfluſs auf das Resultat ist dieses vorhanden, Natriumthiosulfat aber abwesend, so führt man die Untera indem man eine gewogene Menge mit Normalsäure in der Kälte unter Zufügung Phenolphtaleïn titriert; man erhält dann die Gesamtmenge A. des Ätznatrons etwas mehr als der Hälfte des Natriumcarbonats. Ist nur Ätznatron und Nat carbonat zugegen, so erhält man dabei genau das Hydrat + der Hälfte des bonats. Man fügt jetzt einen Überschuſs an Säure zu und titriert mit Jodlsg. Stärke, kocht dann zur Verjagung der CO_2 und titriert mit Normalnatron, immer unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zurück. Der Totalverbrauch Säure, vermehrt um die Anzahl ccm der verbrauchten Normaljodlsg., vermindert um Menge des zum Zurücktitrieren verbrauchten Ätznatrons, giebt die Menge B des Hydrat und als Carbonat anwesenden Natrons. Der Unterschied zwischen d Zahl und der Zahl A läſst annähernd, wiewohl um ca. 10% zu niedrig, die M des Carbonats erkennen. Die Zurechnung der verbrauchten Jodlsg. als Säure be darauf, daſs durch diese ein Äquivalent Säure freigemacht wird:

$$Na_2SO_3 + J + H_2O = Na_2SO_4 + HJ.$$

Wiewohl die in Wirklichkeit gebildete Menge freier Säure nicht genau dem äquivalent ist, kann der Fehler für technische Analysen vernachlässigt werden. F Bestimmung des Gesamtnatrons und des Sulfits wird Methylorange zugefügt und Lsg. mit Normalsäure zur Bestimmung der Thonerde titriert. Da die Endrk. lang auftritt, ist es besser, einen Überschuſs Säure zuzufügen und mit Natron zurück trieren. Ist Natriumthiosulfat zugegen, so sind die Resultate fehlerhaft, weil Oxydation desselben durch Jod nur neutrale Salze entstehen:

$$Na_2S_2O_3 + J = Na_2S_4O_6 + NaJ.$$

Für die *technischen Zwecke der Papierfabrikation* ist die Anwendung eines rei Ätznatrons, wie sie die Ammoniaksodafabrikation liefert, der des unreinen 60%ig Natron der Leblanc-Sodafabriken weitaus vorzuziehen. Die Wirkung des Natrons die Rohfaser ist eine kalytische, es bewirkt Hydrolyse. Die Wirksamkeit der L beruht auf ihrem Gehalt an Ätznatron, und sie wird abgeschwächt, wenn du CO_2, SiO_2, H_2SO_4, $S_2O_2H_2$ etc. die Alkalität der Lsg. vermindert wird. E weitere Wirkung des Natronhydrates ist die, die Prodd. der Einw. auf Rohfaser Lsg. zu erhalten. Die Ggw. von Stoffen, welche das Lösungsvermögen des Ätznatro beeinträchtigen, wie namentlich Na_2SO_4, NaCl und Al_2O_3 ist hier natürlich sehr stör Versuche über die verschiedene Wirkung von reinem und unreinem (60%igem) Ät natron auf Espartogras ergaben, daſs die erstere eine M. mit 88%, die letztere 77% Cellulose liefert. Ferner besteht ein groſser Nachteil des unreinen Ätznatro darin, daſs von diesem bei der Wiedergewinnung gröſsere Mengen verloren geh Wurden einmal Lsgg. von reinem, ein andermal von unreinem Ätznatron, welch gleichviel NaOH enthielten, mit Esparto gekocht, u. wurden dann die Fll. u. Wa wässer eingedampft und verascht, so wurden in der Asche im ersten Falle 96,3% im letzteren Falle nur 93,4% des anwandten Natrons wiedergefunden. Der Unt schied wird hauptsächlich durch die Ggw. von Thonerde verursacht, welche bei d Veraschung einen Teil des Natrons unl. macht, wahrscheinlich unter Bildung eine Art Glas. Auch durch den Mehrverbrauch an Brennmaterial bei der Wiedergewinnung unterscheidet sich unreines Natron unvorteilhaft von reinem. Die Ggw. der Ver unreinigungen macht beim Verdampfen eine Steigerung der Temperatur nötig und

indert die Geschwindigkeit der Verdampfung; dazu kommt noch die Erhöhung Transport- und Bearbeitungskosten, die dieses wie jedes andere unreine Prod. macht. Vff. schätzen die Nachteile der Verwendung unreinen Natrons von 60% folgt: Irrtum durch fehlerhafte Alkalibestimmung 0,84% Alkali, Verlust durch ilkommene Wirkung des Natriumcarbonats 2,40%, Verlust durch hemmende kung der Unreinheiten 5,0%, Verlust an Alkali bei der Wiedergewinnung 1,80%, mmen also 10,04% Verlust. Daraus ergiebt sich, daſs das 60%ige unreine Ätzn nur etwa 85% des ihm nach der Alkalibestimmung zukommenden Wertes hat. wir gegewärtig im Besitze von reinen Alkalien sind, so ist der Gebrauch unreiner parate für die Papierfabrikation aus diesen Gründen entschieden zu verwerfen. I. 8. 252—56. London. Sect. [1/8.*].) BODLÄNDER.

B. Schetlik, *Technische Analyse des rohen Natriumsulfids.* Vf. fand, daſs sich fide mit Normalsäure unter Zuhilfenahme von Phenolphtaleïn titrieren lassen. n giebt entweder in der Kälte Säure bis zum Verschwinden der roten Farbe zu, allmählich unter beständigem Rühren nach einer Richtung zu geschehen hat, u. ppelt das Resultat; oder aber man setzt bei Siedehitze Säure zu, bis die rote be verschwindet und auch beim Sieden nicht wieder erscheint. Es können so h unlösliche, jedoch durch Säuren zersetzbare Sulfide titriert werden. Beim Titren von rohem Natriumsulfid werden 10 g in W. gelöst, auf einen halben Liter gecht, filtriert und je 50 ccm (= 1 g Substanz) titriert. Das Sulfid darf nicht mehr 1% Sulfid enthalten, da sonst die Endreaktion unsicher wird. (ChL. **12**. 205 bis 8. Mai.) JANEČEK.

O. Knoblauch, *Über Ferrocyanbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse.* n neben dem Ferrocyan in der gebrauchten Gasreinigungsmasse vorhandenen Stoffe, : Rhodan- und Schwefelverbb., freier Schwefel, Ammoniaksalze und Teerbestandle erschweren die Bestimmung des ersteren ungemein. Auf Grund langjähriger axis und eingehender Verss. giebt Vf. folgende Normalien zur Bestimmung des errocyans an:

1. Es wird unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaſsregeln eine Durchschnittsprobe von 200—250 g genommen und 5—6 Stunden bei 50—60° getrocknet; in einem eisernen Mörser zerstoſsen, durch ein Sieb von 360 Maschen pro Quadratzentimeter geschlagen und gut gemischt. Bleiben beim Stoſsen nicht gut zu zerkleinernde Sägespäne zurück, so wird der Rückstand ev. gewogen u. bei der Analyse 0 g des durchgesiebten und Rückstand in gleichem Verhältnis in derselben Schale ngewogen. 3. 10 g der M. werden in einem Kolben mit Marke bei 250 u. 255 ccm mit 50 ccm einer 10%igen Kalilsg. zers., u. zwar entweder 15 Stunden unter häufigem Umschütteln oder 16 Stunden unter häufigem Umschütteln während der ersten und letzten zwei Stunden. Es wird bis 255 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt u. filtriert. 4. 100 ccm des Filtrates werden in eine heiſse mit HCl angesäuerte Eisenchloridlsg. (30 g Fe_2Cl_6 + 200 ccm HCl, 1,19 D., im l), die etwa 80° warme Lsg. durch ein Faltenfilter von 12 cm Durchmesser im Heiſswassertrichter filtriert und unter Bedecken mit heiſsem W. nicht zu lange ausgewaschen. 5. Das Filter mit Nd. wird im Becherglase, das zur Zers. gedient hat, ausgebreitet, mit 20 ccm 10% KOH-Lsg. vers. unter sorgfältiger Beobachtung, daſs alles Blau zers. wird, u. die Lsg. mit dem abgeschiedenen Eisenhydroxyd und den Filterfasern auf 250 ccm im Maſskolben gebracht. Das Volum der festen Bestandteile kann vernachlässigt werden. 6. Die alk. Lsg. ist auf die Ggw. von Schwefelalkali durch Nitroprussidnatrium zu prüfen. a. Bei Abwesenheit von H_2S (nicht sofortiger Eintritt einer deutlichen Rk.) werden 50 oder 100 ccm unter Zusatz von 2,5—5 ccm H_2SO_4 (1 : 5) titriert. b. Bei Anwesenheit von H_2S ist die nicht filtrierte Lsg. mit 1—2 g $PbCO_3$ zu schütteln, klar zu filtrieren (man kann durch längeres Stehen erst Absetzen herbeiführen und wie bei

a zu titrieren). 7. Die zum Titrieren dienende Kupferlsg. (12—13 g Kupfersulfat in l) wird auf 50 ccm einer reinen Ferrocyankaliumlsg., die im l 4 g reines Salz enthält, eingestellt.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Solange als überschüssiges Ferrocyanalkali in der Lsg. vorhanden sein wird, muſs ein Tropfen derselben auf Filtrierpapier gebracht mit einem daneben gebrachten Tropfen Eisenoxydlsg. an der Berührungsstelle eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung bewirken. Je weniger überschüssiges Ferrocyan vorhanden ist, um so langsamer wird der Farbton eintreten. Man setzt zunächst nun am besten nur soviel Kupferlsg. hinzu, bis die Endreaktion beim Tupfen annähernd erreicht ist, filtriert ev. durch ein doppeltes ganz kleines Filter ab und prüft das Filtrat, welches ganz klar sein muſs, nach Weggabe der ersten Tropfen durch Zusatz eines Tropfens einer sehr verd. Eisenchloridlsg. Ist genug Kupfersulfat zugesetzt, so tritt anstatt des bläulichen ein bräunlicher Farbton ein. Zuletzt werden etwa je 0,2 ccm Kupferlsg. zugesetzt und abfiltriert, der Filterüberschuſs wieder in das Glas zurückgegeben etc. bis zum Eintritt der Endreaktion. Diese — der Übergang von bläulichgrün in bräunlich — läſst sich durch Zusatz von etwas Rhodansalz verschärfen. Zwischen Tupf- u. Filtriertiter ist eine Differenz von nicht über 0,6 ccm; ist dieselbe bei M. gröſser, so ist eine später zu beschreibende Modifikation des Verfahrens zu befolgen. Für Tupf- und Filtriertiter ist stets dieselbe Zeit nach Eisenzusatz innezuhalten (2 resp. $^1/_4$—$^1/_2$ Minute). — Ebenso ist nun bei der Unters. des zers. Blaus zu verfahren, a. bei Blaufällung kann man sich der Tüpfel- oder Filtrierprobe, b. bei Behandlung mit $PbCO_3$ muſs man sich der Filtrierprobe bedienen. — Unter den angeführten Bedingungen stellt sich die Berechnung wie folgt. Es sind zur Titration gekommen $10 \times {}^3/_5 \times {}^1/_5 = 0{,}80$ g M. in 50 ccm.

$$\% \text{ Ferrocyankalium} = \frac{\text{Kubikzentimeter Cu-Lsg.}}{\text{Titer für 0,2 Ferrocyankalium} \times 0{,}04}$$

Ferrocyankalium $\times$ 0,511 = Ferrocyanwasserstoffsäure,
$\times$ 0,678 = Blau, $\times$ 0,369 = Cyan, $\times$ 0,383 = Cyanwasserstoffsäure.
(Gas. **32**. 450—59. Städt. Gas- und Wasserwerke. Kölln.) FRIEDHEIM.

P. Cazeneuve, *Nachweis der Verunreinigung der Alkohole durch Kaliumpermanganat.* Vf. hebt hervor, daſs er dieses Reagens schon seit 1882 empfohlen habe. Man nimmt einen chemisch reinen A. von 93° als Vergleichsflüssigkeit und bereitet sich eine einprozentige Lsg. von Permanganat. 10 ccm des A. brauchen bei gewöhnlicher Temperatur, 15—20°, fünf Minuten, um 1 ccm der Permanganatlösung eine rosa, etwas gelbliche Färbung zu geben, welche anzeigt, daſs die Reduktion nicht vollständig ist. Ein unreiner A. von 93° übt eine viel schnellere Reduktion aus. Zwischen der sofortigen Reduktion, welche man häufig bei schlecht rektifizierten oder denaturierten Alkoholen findet, und der nach fünf Minuten noch unvollendeten Reduktion des reinen A. sind so viele Abstufungen, daſs man sich leicht eine Vorstellung von dem Grade der Verunreinigung bilden kann. Will man einen verd. A., z. B. einen Branntwein untersuchen, so muſs man den reinen Vergleichsalkohol auf denselben Grad der Verd. bringen. Das Verfahren ist viel empfindlicher, wenn man den zu untersuchenden A. destilliert und die ersten Tropfen des Destillates, sowie den Rückstand mit Permanganat untersucht. (BPar. [5.] 1. 700—2. 5/6.) SACHSSE.

Wilhelm Keller, *Über die Wichtigkeit der Jodprobe in der Spiritus- und Preſshefefabrikation.* Zur Prüfung der verschiedenen Einmaischungsverfahren ist es durchaus nötig, genau festzustellen, wieviel von der Stärke nicht verzuckert worden ist. Für diesen Nachweis ist die Jodprobe sehr geeignet, doch darf man für dieselbe keine zu konzentrierte Jodtinktur anwenden und muſs auch nach dem Aufkochen des unverzuckerten Rückstandes denselben abkühlen lassen, ehe man die Jodlsg. zufügt. Bei der Unters. von Preſshefe auf Stärke kocht man einige Kügelchen mit W. auf, läſst abkühlen und tropfenweise verd. Jodlsg. zufliefsen. Erfolgt Bläuung schon nach

dem ersten Tropfen, so ist die Hefe mit viel Stärke versetzt. Sind 20—40 Tropfen nötig, um Bläuung hervorzurufen, so ist nur sehr wenig Stärke in der Hefe vorhanden (vgl. WINDISCH, **89**. I. 550). (DCh. **4**. 177—78.) BODLÄNDER.

Friedrich Strohmer, *Brechungsexponenten einiger Öle.* Die Bestimmung desselben geschah an reinen und echten Ölen und Fetten mittels des grofsen ABBÉ'schen Refraktometers. Bei jeder Beobachtung wurden fünf Bestimmungen gemacht, und aus diesen sind folgende gewonnen:

Öl- oder Fettsorte	Bemerkung	a Brech.-Ind. bei 16° n_D 16° C.	b Brech.-Ind. bei 14° n_D 14° C.	c Brech.-Ind. bei 15°. Mittel aus a und b n_D 15° C.	d Differ. zw. Brech.-Ind. des Fettes bei 15° u. jenem des W. bei 15° $n_D^F - n_D^F$
Olivenöl	Jungfernöl aus Triest	1,4700	1,4696	1,4698	0,1368
„	Dalmatin. Baumöl	1,4702	1,4704	1,4703	0,1373
Sesamöl	frisch	1,4748	1,4748	1,4748	0,1418
„	französisch., neun Jahre alt	1,4755	1,4768	1,4762	0,1432
Cottonöl	amerikan., beste Marke	1,4743	1,4761	1,4752	0,1422
„	Marke Marginis	1,4729	1,4734	1,4732	0,1402
„	Triest, 7 Jahre alt	1,4735	1,4751	1,4743	0,1413
Rüböl	entsäuertes	1,4718	1,4721	1,4720	0,1390
„	3 Jahre alt	1,4733	1,4731	1,4732	0,1402
Rapsöl	raffin., 7 Jahre alt	1,4727	1,4725	1,4726	0,1396
Rapsöl	selbst gepreſst aus Winterraps	1,4747	1,4767	1,4757	0,1427
Ricinusöl	kalt gepresst	1,4786	1,4803	1,4795	0,1465
„	warm „	1,4809	1,4796	1,4803	0,1473
Leinöl	kalt „	1,4834	1,4836	1,4835	0,1505
Mohnöl	„	1,4779	1,4787	1,4783	0,1453
MÖLLER's Orig.-Leberthran	„	1,4841	1,4862	1,4852	0,1522
Leberthran	blond	1,4791	1,4809	1,4860	0,1470
Fischthran	—	—	1,4790	1,4790	0,1460
Wasser		1,3330	1,3330	1,3330	—

Die trocknenden Öle (Leinöl, Mohnöl) und Thrane besitzen ein erheblich höheres Brechungsvermögen, als die nicht trocknenden Öle. Von letzteren kommt nur dem Ricinusöle ein Brechungsexponent zu, welcher jenen der trocknenden Öle erreicht. Von den nicht trocknenden Ölen hat das Olivenöl den niedrigsten Brechungsexponenten. Letzterer scheint vom Alter und der Art der Gewinnung der Ölsorte (Sesam- und Cottonöl) abhängig zu sein.

Man wird, obwohl die Differenzen im Brechungsindex bei den nicht trocknenden Ölen fast durchwegs keine sehr bedeutenden sind, um hierin ein besonders charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zu erkennen, diese Angabe immerhin bei der Beurteilung eines Öles mit in Betracht ziehen können. (ZNH. **3**. 77—78. April. Wien. Vers.-Stat. für Zuckerind.) PROSKAUER.

K. Hazura, *Prüfung von Oleïn des Handels auf Leinölsäure.* Oleïn wird oft durch einen Zusatz von Leinölsäure verfälscht, der, wie GRANVAL u. VALSER (**89**. I. 492) angeben, bei der Verwendung zum Anfetten von Wolle in Spinnereien Unbequemlichkeiten verursacht. Da die in der Leinölsäure enthaltene Linolen- und Isolinolensäure bei der Oxydation mit Permanganat neben anderen Prodd. die in W. II., in Ä. unl. Isolinusinsäure, F. 173°, giebt, welche aus der im Oleïn enthaltenen Ölsäure und Linolsäure nicht entsteht, so kann man die Ggw. von Leinölsäure in

Mengen von 1% und darüber feststellen, wenn man 50 g des Öles mit alkoh. Kali verseift, den A. entfernt, in 1 l W. l., die stark alkal. Lsg. mit 1 l einer 5%igen Permanganatlsg. langsam und unter Umrühren vermischt, nach 30—60 Minuten filtriert, das Filtrat mit H_2SO_4 ansäuert, abermals filtriert und das Filtrat mit Ätzkali neutralisiert. Man dampft auf 300 ccm ab, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt, um den Nd. zu entfernen, mit Ä. aus. Löst sich der Nd. nicht vollständig, so kann man auf die Ggw. von Leinölsäure schließen; man filtriert dann das in Ä. Unlösliche ab, krystallisiert aus W. oder A. unter Zusatz von Tierkohle um und bestimmt den F. des lufttrocknen Präparates. Liegt der F. über 160°, so ist Leinölsäure sicher nachgewiesen; die Säurezahl des Nd. darf 150° nicht übersteigen. (ZAng. 1889. 282—83; Erfurt. Labor. der TROMMSDORFF'schen Fabrik.) BODLÄNDER.

A. Hoffmeister, *Methode zur Prüfung des Verhaltens der Schmieröle bei niederen Wärmegraden.* Bei der Prüfung der Schmieröle durch die Bestimmung des Kältepunktes werden Fehler dadurch verursacht, daß die Temperatur sich nicht in der ganzen M. konstant erhalten läßt, und das Thermometer nicht die richtige Durchschnittswärme angiebt. Vf. wendet als Bad bei ihrem Gefrierpunkt gesättigte Salzlösungen, die durch eine Mischung von Eis und Kochsalz zum teilweisen Gefrieren gebracht werden, an. Die Temperatur derselben bleibt konstant, solange noch ausgeschiedene feste Bestandteile vorhanden sind, u. noch nicht die ganze M. erstarrt ist. Um dies zu erreichen, wird die Lsg. von Zeit zu Zeit aus dem Bade entfernt, nach Annäherung an den Gefrierpunkt giebt man ein Stückchen Eis und von dem gelösten Salze in die Lsg., um dadurch zu erreichen, daß sich Eis und Salz im Verhältnis der Lsg. ausscheiden. Die Gefrierpunkte der Salzlsgg. weichen nur 3—5° voneinander ab. Man taucht etwa 4 ccm des zu prüfenden im Reagensglase befindlichen Öles nach einander in die Bäder, zuerst in die höchste Kältemischung, prüft, nachdem es ca. 2 Stunden in demselben verblieben, durch Neigen des Glases auf Erstarrung, durch Eintauchen eines Glasstabes auf dickflüssige, salbenähnliche etc. Beschaffenheit. — Kleine eiserne Töpfe dienen zum Ansetzen der Lsgg., die zeitweilig umzurühren sind. (Mittl. a. d. Kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin. 89. 7. 24; ChZ. **13**. Rep. 134.) FRIEDHEIM.

F. Breinl, *Zur Analyse der Türkischrotöle.* BENEDIKT bezeichnet als Gesamtfett der Türkischrotöle die Summe des darin enthaltenen unlöslichen Fettes (Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Neutralfett) und der durch Zers. der löslichen Fettschwefelsäuren gewinnbaren Oxyfettsäuren. Die nach seinem Verfahren ermittelten Werte stimmen auf $^1/_2$%, und empfiehlt Vf., die BENEDIKT'sche Definition und Methode allgemein anzunehmen.

Mit dieser vergleicht Vf. eine von FINSLER angegebene, in der Praxis vielfach verwendete: 30 g des Türkischrotöles werden in einer kleinen Schale abgewogen, mit heißem W. in einen Kolben von 200 ccm Kapazität gespült, dessen langer Hals am unteren Ende 150 ccm Inhalt, am oberen 200 ccm angiebt und in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Man verd. mit W. auf ca. 100 ccm, fügt 25 ccm H_2SO_4 von 52° hinzu, erhitzt zum Sieden, zers. mit konz. NaCl-Lsg., bis die ganze ausgeschiedene Fettschicht in den graduierten Hals aufgestiegen ist, und liest nach $^1/_2$ Stunde das Volum ab. Der Prozentgehalt an Gesamtfett ist gleich dem abgelesenen Volum multipliziert mit $^{11}/_3$. BREINL findet, daß bei diesem Verfahren das Kochen nach dem Zusatz der H_2SO_4 so lange unter vorsichtigem Umschütteln fortzusetzen ist, bis das Fett klar u. durchscheinend ist, die Kochsalzlsg. ist daher im Anfange, um ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes zu vermeiden, nur in kleinen Anteilen zuzusetzen. Das erhaltene Volum soll nicht mit $^{11}/_3$, sondern mit 3 multipliziert werden, um das Resultat zu erhalten. Die Werte unterscheiden sich von denen nach BENEDIKT erhaltenen um —0,5 bis + 1,6%, die Methode kann also unter Umständen wohl Verwendung finden. (Mittl. d. k. k. techn. Gew.-Mus. in Wien. 89. 2. 81; ChZ. **13**. Rep. 134.) FRIEDH.

P. Soltsien, *Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl in Backwaren.* Das Gebäck wird etwas zerkleinert, eine größere Menge mit wenig W. unter Zusatz von HCl und $KClO_3$ auf dem Wasserbade so lange behandelt, bis die M. dünnflüssig ist und hell wird, und sich vorhandenes Fett auf der Oberfläche ziemlich rein abscheidet. Bei zu geringer Menge giebt man etwas reines Butterfett hinzu, verd. stark mit h. W., rührt kräftig um und läßt auf dem Wasserbade vollständig erkalten. Das erstarrte Fett, welches die in dem Gebäck vorhanden gewesenen Haare dazu viele Gewebeteilchen enthält, wird abgehoben und auf angewärmter Objektplatte mikr. untersucht. (PZ. **34**. [18/5.] 313.) FRIEDHEIM.

Theodor Salzer, *Prüfung von fetten Ölen mittels Phenol* (vgl. **89**. I. 38) Gegenüber den vorgeschlagenen Prüfungsweisen (Verseifung, Behandlung der Seife mit Benzin oder Lsg. der abgeschiedenen Fettsäuren in Weingeist) zeichnet sich die vom Vf. gegebene Methode durch Einfachheit aus. Dieselbe beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Öle in Carbolsäure, und zwar lösen die fetten Öle geringe Mengen von Carbolsäure nur dann klar auf, wenn letztere nur wenige Prozente W. enthält. Das Öl muß vollkommen klar sein, so daß die Teilung auf dem Mischcylinder gleich scharf ist, ob man sie durch die Fl. hindurch oder durch das Glas allein betrachtet. Die Vers. wurden bei Temperaturen von 15—18° C. ausgeführt. 10 ccm der Säure wurden in einen Mischcylinder gebracht, dessen Teilung $^1/_5$ ccm abzulesen gestattete, das Öl in kleinen Mengen (gegen Ende des Vers. nur 2—3 Tropfen) zugegeben und jedesmal gut umgeschüttelt, bis die meist entstehende Trübung nicht wieder verschwand. Die Grenze der Löslichkeit wird durch wenige Tropfen überschüssigen Öles meist deutlich gezeigt. Vf. veranschaulicht diese Löslichkeit durch Kurven. Auf der Abcissenaxe ist der Prozentgehalt der Säure angegeben, auf der Ordinatenaxe die Anzahl Kubikzentimeter Öl, welche in 10 ccm Säure von der betreffenden Stärke löslich ist. Im allgemeinen wurde gefunden, daß die meisten fetten Öle sich zu Phenol von mehr als 91% gleichartig zu verhalten scheinen; eine Säure von 91% dagegen löst mit Ausnahme von Rüböl und Senföl, also voraussichtlich von Cruciferenölen, etwas mehr als das gleiche Volum der meisten Öle. Eine Säure von 87% löst ein wenig mehr als $^1/_4$ ihres Volums Olivenöl und Mandelöl, nur $^1/_{20}$ Volum Rüböl, aber fast $^2/_5$ Volum Leinöl, Mohnöl, Dampfthran. Zur Prüfung auf Beimischungen von Paraffinöl sind Säuren von 87—89% die geeignetsten.

1. *Mandelöl* und seine *Mischungen* mit 5 und 10% *Paraffinöl* (D. 0,88):

10 ccm	Säure von	88%	lösen	3,5 ccm	Mandelöl	2,5 ccm	Mischung mit	0,5 ccm	Misch. mit
10 ccm	„	„ 87	„	„ 3,0	„ rein	1,0	„ 5%	0,3	„ 10%
10 ccm	„	„ 86	„	„ 2,0	„	0,5	„ Paraffinöl	0,2	„ Paraffinöl.

Vorschlag: 10 ccm verflüssigtes Phenol von 87% sollen nicht weniger als 2,5 ccm und nicht mehr als 3,5 ccm Mandelöl klar und ohne Schichtenbildung auflösen.

2. *Olivenöl* und seine *Mischungen* mit *Paraffinöl*:

10 ccm	Säure von	88%	lösen	3,5 ccm	Olivenöl	0,2 ccm	Mischung mit	1,5 ccm	Misch. mit
10 ccm	„	„ 87	„	„ 2,5	„ rein	0,1	„ 10%	0,8	„ 5%
10 ccm	„	„ 86	„	„ 1,8	„	—	„ Paraffinöl	0,4	„ Paraffinöl.

Es wird ebenfalls verlangt, daß 10 ccm verflüssigtes Phenol von 87% mindestens 2 ccm Olivenöl klar lösen.

3. *Olivenöl* (O. Ö.) und *Rüböl* (R. Ö.) und ihre *Mischungen*: a. Gleiche Teile von O. Ö. und R. Ö. b. 3 Tle. O. Ö. und 1 Tl. R. Ö.

10 ccm	Säure von	88%	lösen	0,6 ccm	R. Ö.,	1,2 ccm	Mischung a,	2,2 ccm	Mischung b
10 ccm	„	„ 87	„	„ 0,5	„ „	0,5	„ „	1,6	„ „

woraus sich ergiebt, daß ein Olivenöl keine bemerkenswerten Mengen von Paraffinöl

oder Rüböl enthalten wird, wenn 2,5 ccm desselben mit 10 ccm Carbolsäure, von … eine klar bleibende Mischung geben.

4. *Rüböl* (R. Ö.) und *Vaselinöl* (V. Ö.): 10 ccm Säure von 91% lösen 6 ccm … rein, 0,2 ccm R. Ö. mit 20% V. Ö., 0,7 ccm R. Ö. mit 10% V. Ö.-Gehalt. Vom … Zu 10 ccm verflüssigtes Phenol von 91% soll man bis zu 4 ccm Rüböl hinzu… können, ohne dafs eine dauernde Trübung oder Schichtenbildung zu beobachten …

5. *Leinöl* (L. Ö.) und *Vaselinöl*: 10 ccm Säure von 83% lösen 3,5 ccm L. Ö. … und 0,1 ccm L. Ö. mit 10% V. Ö.-Gehalt, so dafs also zur Prüfung des Leinöles … Vaselinöl 10 ccm verflüssigtes Phenol von 83% bis zu 3 ccm des Leinöles klar … nehmen müssen.

6. *Dampfthran* (D. T.) und *Paraffinöl* (P. Ö.):

10 ccm Säure von 88% lösen 5,5 ccm D. T. rein, 0,2 ccm D. T. mit 10% P. Ö.
10 ccm „ „ 87 „ „ 4,0 „ „ „ „

so dafs also für den Nachweis des Paraffinöles im Dampfthran ähnliche Regeln gel… wie für jenen im Olivenöle.

7. *Leberthran* (L. T.) und *Vaselinöl* (V. Ö.):

10 ccm Säure von 84% lösen 4,5 ccm L. T. und 0,8 ccm L. T. mit 10% V. Ö.
10 ccm „ „ 83 „ „ 3,5 „ „ „ 0,2 „ „ „ „

Sonach sollen 10 ccm flüssige Carbolsäure von 83,3% mindestens 1 ccm, … nicht mehr als 2 ccm Thran klar auflösen. Die verschiedene Löslichkeit der Th… sorten hängt jedenfalls von dem verschiedenen Gehalte an freien Fettsäuren ab.

8. *Mohnöl* (M. Ö.):

10 ccm Säure von 84% lösen 4,2 ccm M. Ö.
10 ccm „ „ 83 „ „ 3,5 „ „ u. 0,3 ccm M. Ö.

mit 10% P. Ö.-Gehalt. In bezug auf Verfälschung mit Paraffinöl müssen 10 … verflüssigtes Phenol von 83,3% mindestens 2 ccm Mohnöl klar und ohne Schich… bildung auflösen.

9. *Olivenöl* und *Mohnöl*, *Mischung* a = gleiche Teile von O. Ö. und M. … Mischung b = 3 Tle. O. Ö. und 1 Tl. M. Ö.; 10 ccm Säure von 87% lösen 2,5 … O. Ö. rein, 3,4 ccm Mischung b, 4,8 ccm Mischung a und 6,8 ccm M. Ö. rein.

10. *Olivenöl und einige andere Öle*:

10 ccm	Säure	von	91%	lösen	11,5 ccm	Arachidöl
10 „	„	„	87 „	„	4,8 „	„
10 „	„	„	91 „	„	10,5 „	Baumwollsamenöl
10 „	„	„	87 „	„	5,5 „	„
10 „	„	„	91 „	„	10,0 „	Sesamöl
10 „	„	„	87 „	„	3,8 „	„

Eine erhebliche Verfälschung von Olivenöl mit diesen Ölen würde die Löslichk… in Carbolsäure von 87% in bemerkenswerter Weise erhöhen, und ist in bezug … Olivenöl also zu verlangen, dafs 10 ccm flüssiger Carbolsäure von 87% nicht weni… als 2 ccm, aber auch nicht mehr als 3 ccm Olivenöl klar zu lösen im Stande sind. Dieses bezieht sich nur auf feines, säurefreies Öl. Bei ll. säurehaltigen Olivenöle… mufs eine Prüfung mit Säure von 91% Phenolgehalt noch hinzutreten, und zeigt dann die annähernd richtige Löslichkeit die wahrscheinliche Beimischung von fremden Öle…, eine höhere Löslichkeit dagegen zeigt entsprechend hohen Säuregehalt an. Was schlie…lich *Ricinusöl* und *Crotonöl* betrifft, so ist ersteres infolge seiner Löslichkeit in Wei…geist vor Verfälschung gesichert, während bezüglich des letzteren 10 ccm verflüssigte… Phenol (100 : 10) mindestens 15 ccm Crotonöl, und 10 ccm Phenol (100 : 20) 4 ccm

Crotonöl klar auflösen müssen, wodurch im ersteren Falle gröfsere Mengen von Rüböl, Leinöl etc., im letzteren von Olivenöl ausgeschlossen sind. Zu erwähnen ist noch, dafs angeblich frisch gepreſstes Arachidöl ähnliche Löslichkeit wie reines Olivenöl zeigte, so dafs also der Wert der Phenolprobe nicht überschätzt werden darf. (Ar. **237**. 433—48. 31/5. [April.] Worms; PZtg. **34**. 360—61.) WACHTER.

J. **Lewkowitsch**, *Zur Bestimmung des Glyceringehaltes in Rohglycerinen.* Vf. bringt weitere Belege (vergl. **89**. I. 234 und 395) bei, welche für die Brauchbarkeit der BENEDIKT-CANTOR'schen Methode sprechen. Die untersuchten sechs Sorten Rohglycerin verschiedener Herkunft, deren Gehalt zwischen 61 und 90% variierte, gaben Resultate, die nur um einige Zehntelprozente schwankten.

Zu der Mitteilung MORAWSKI's (**89**. I. 655) bemerkt Vf., dafs er sich in seinen Veröffentlichungen immer nur auf Rohglycerin bezog, und dafs für diese die Bleiglyceridmethode nicht anwendbar ist, hat M. (a. a. O.) selbst zugegeben. Weitere Verss. des Vf's. haben dies von neuem bestätigt. (ChZ. **13**. 659. 22/5.) ARENDT.

M. Hönig, *Zur Wertbestimmung des Indigo.* Die Methode stützt sich auf die Löslichkeit des Indigotins in Anilin und Nitrobenzol. Um das Indigotin vollständig ausziehen zu können, müssen diese Fll. bei möglichst hoher Temperatur das Indigotin aus dem fein gepulverten u. mit grobkörnigem Bimssteinsande innig vermischten Indigo extrahieren. Man bringt 0,5—0,8 g Indigo mit dem drei- bis vierfachen Volum Bimssteinsand in den Apparat (Fig. 22) und verbindet den Extraktionsapparat, der zu unterst eine Schicht Baumwolle *a*, dann reinen Mischsand *b*, hierauf die Mischung des Sandes mit dem Indigo *c*, sodann den zum Nachspülen des Indigos aus dem Wiegeröhrchen verwandten Mischsand *d* und endlich den Baumwollbausch *e* enthält, mit dem mit 50 ccm Anilin oder Nitrobenzol beschickten Kochkolben und einem Kühler. Man erhitzt erst vorsichtig, dann zum starken Sieden und erhält die Fl. bei möglichst hoher Temperatur, bis sie nur wenig blau gefärbt abfliefst. Man wäscht in ein besonderes Gefäfs den Extraktionsapparat mit A. aus, entleert den Inhalt in eine Schale, zerteilt ihn mit Hilfe eines Platinspatels, trocknet ihn bei 105—110°, bringt ihn wieder in den Extraktionsapparat und extrahiert von neuem die letzten Reste Indigotin, die sich der ersten Extraktion entzogen hatten. Nunmehr wird der Inhalt des Siedekolbens der Destillation unterworfen, bis 10—15 ccm zurückbleiben, dann mifst man das Volum des Rückstandes, verdünnt mit dem fünf- bis sechsfachen Volum konz. A., filtriert durch Asbest, wäscht mit A. aus, bis dieser nicht mehr braun, sondern schwach blau gefärbt abzulaufen beginnt, trocknet und wägt. Die aufser dem Indigotin durch Anilin oder Nitrobenzol aus dem Indigo gelösten Körper sind in A. l. Die Menge der Fl., die bei der Destillation zurückbleibt, mufs gemessen werden, weil 1 ccm Anilin 13 mg, 1 ccm Nitrobenzol 21 mg Indigotin auflöst, und weil diese Menge auch beim Verdünnen mit A. nicht ausfällt. Eine vollständige Verdrängung der Extraktionsfl. durch Destillation ist nicht möglich, weil sonst Stofsen durch das auskrystallisierte Indigotin verursacht wird. (ZAng. 1889. 280—83. Brünn. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

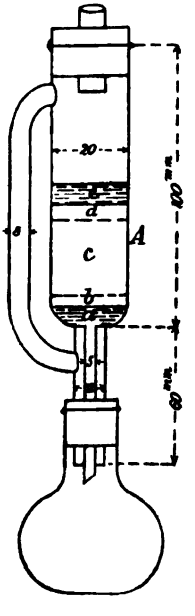


Fig. 22.

F. A. Owen, *Verfahren zur Bestimmung von Indigotin für Handelszwecke.* 1 g

der zur untersuchenden Probe werde, auf einen Uhrglase abgewogen, bei 100° ... trocknet, fein gerieben, mit W. zu einer dünnen Paste angemacht und im 250 cc... Kolben gespült. 3 g Zinkstaub und 6 g Ätznatron werden zugesetzt, etwas über ... Marke aufgefüllt, zeitweilig umgeschüttelt und nach beendeter Reduktion — der ... halt soll grün erscheinen, keine rötliche oder bräunliche Streifen zeigen, in welch... Falle zu lange reduziert worden ist, und kein Schaum erscheinen, der auf zuviel Z... hindeutet — 50 ccm der klaren Fl. nach ½ stündigem Stehen an der Luft mit H... angesäuert, durch ein sorgfältig gewaschenes Filter filtriert, bei 100° getrocknet u... gewogen. (Journ. Am. Ch. Soc. 89. 10. 178; ChZ. **13**. Rep. 134—35.) FRIEDHEIM.

T. C. Palmer, *Prüfung des Blauholzextraktes.* Gegen Reagenzien verhält sich Hämatin fast ebenso, wie Tannin; namentlich wird es von Hautpulver ebenso zurückgehalten, wie Tannin, so daſs es nicht möglich ist, das letztere mittels Filtration durch Hautpulver im Blauholzextrakte zu bestimmen. Der wesentlichste Unterschied des Hämatins vom Tannin ist, daſs letzteres mit Kupfer eine fast oder ganz farblose Verb. giebt. Die Bestimmung des Tannins nach der von PROCTER (**87**. 601) modifizierten HAMMER'schen Methode durch Filtrieren der Tannin enthaltenden Lsg. über tierische Haut und Bestimmung des Trockenrückstandes vor und nach der Filtration leidet an dem Übelstande, daſs von dem Hautpulver etwas durch die Fl. gel. wird, besonders nachdem sie die Hauptmenge des Tannins in den oberen Schichten abgegeben hat. Vf. hofft demnächst, eine Methode mitteilen zu können, bei welcher dieser Übelstand beseitigt und zugleich das Eindampfen der Lsgg. oder die Bestimmung ihres D. vermieden werden wird. (ChN. **59**. 262.) BODLÄNDER.

H. Unger, *Zur Gewürzuntersuchung.* Vf. hat die Ursache der Violettfärbung bei Paradieskörnern mit Schwefelsäure (**87**. 1558), welche zum Nachweise derselben im Pfeffer dienen kann, zu ermitteln versucht. Auch bei Weizenkörnern, Gerste, Staubbeuteleträgern von Mais, Kirschgummi und Gummi arabicum tritt diese Rk. ein, welche durch den in diesen Gegenständen vorhandenen Zucker bedingt zu sein schien. Später stellte es sich aber heraus (STONE und TOLLENS, **89**. I. 131), daſs Furfurol in den genannten Substanzen präexistiert und die Violettfärbung mit H_2SO_4 verursacht. (PZtg. **34**. 348—49. 5/6. Würzburg.) PROSKAUER.

R. Goddefroy, *Über die quantitative Bestimmung des Holzschliffs im Papier.* Im Gemeinschaft mit M. CANTON hat Vf. darauf aufmerksam gemacht, daſs reiner extrahierter Holzschliff Goldsalze reduziert. Weder Holzcellulose, noch Stroh-, Baumwoll- und Leinencellulose zeigen im extrahierten Zustand diese Fähigkeit, dagegen reduzieren 100 Tle. reinen extrahierten Fichtenholzschliffes, gleichgültig welcher Provenienz im Mittel 14 Tle. Gold. Ferner reduziert nach Vf. nur Leinencellulose, nicht die übrigen genannten Stoffe aus neutraler Silbernitratlsg. für 100 Tle., 2,1 Teil Silber. Beide Rkk. lassen sich vielleicht weiter verwerten. Da der Aschengehalt reiner Leinencellulose 1,1—1,7% beträgt, darf man bezüglich der Ermittelung desselben im Papier nach Vf. kaum so strenge Forderungen stellen, wie dies bis jetzt geschieht. (Mittl. d. k. k. techn. Gew.-Mus. in Wien. **89**. 2. 67; ChZ. **13**. Rep. 135.) FRIEDHEIM.

Fr. v. Höhnel, *Über eine neue Methode der Papierprüfung.* Von praktischer Bedeutung ist die Unterscheidung folgender drei Gruppen von Papierfasern. 1. Die alten Hadernfasern (Leinen, Hanf, Baumwolle); 2. die besseren, wesentlich aus Cellulose bestehenden Surrogate (Holzcellulose, Strohcellulose, Espartostroh), und 3. die schlechten verholzten Surrogatfasern (Holzschliffe, Jute). Um die mikroskopische Unterscheidung zu bewirken, kocht man die Fasern zunächst mit 1—5%iger Kalilauge, wäscht sie nachher aus und legt sie auf Objektträger. Nachdem durch ein Stück sog. Fliefsdeckels das W. entfernt ist, bedeckt man die Fasern mit einer Jodjodkaliumlsg., die so konzentriert ist, daſs eine etwa 3 cm dicke Schicht rubinrot u.

dabei klar durchsichtig erscheint, nimmt nach 1—2 Min. langer Einw. mit dem Fliefsdeckel auch dieses Reagens wieder weg und behandelt nun mit einem Tropfen verd. H_2SO_4. Hatte letztere die richtige Verdünnung, so färben sich Baumwolle, Flachs, Hanf schon rotviolett, Holzcellulose und Stroh rein blau oder graublau. Enthalten die Papiere Esparto oder Maisfasern, so mufs man etwas konzentriertere H_2SO_4 anwenden oder behandelt kurz mit HNO_3. Die Methode gilt nur für Feinpapiere. (MGWi. **3.** 1; ChZ. **13.** 155—56. 25/5.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Henry Lajoux, *Notizen über Weinanalysen, ausgeführt im städtischen Laboratorium zu Reims.* Hieraus sei die Analyse eines Hollundersaftes angeführt, der zum Färben der Weine dient und als *„Vin de teinte des Fismes"* in Frankreich in den Handel gebracht wird. Einige dieser Präparate enthalten Alaun, andere sind frei davon. Von ersteren Prodd. ergab das eine 55,76 g organischer Stoffe und 20,32 g Mineralstoffe pro Liter. Ein zweites zum Färben angebotenes Präparat bestand aus einem geschwefelten Orseillefarbstoff, Tannin und Weinsäure. Aufserdem bietet man Orseilleextrakt und Indigokarmin zum Färben an. (RFa. **3.** 199—200. Reims.) PROSKAUER.

Most- und Weinuntersuchungen sind von der Kgl. Centralstelle für Handel u. Gewerbe in Stuttgart veröffentlicht, bei denen der hohe Gehalt an Phosphaten auffällt.

Jahrgang	Markung (Lage)	Traubensorte	A.	Extrakt	Weinsäure	Zucker	Glycerin	Asche	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Polarisation	Spez. Gew. vor der Entgeistung	Spez. Gew. nach der Entgeistung
1885	Eilfinger Berg	Klärner rot	9,00	2,60	0,60	—	0,60	0,37	0,092	0,023	0	0,9985	1,0123
1886	„	„	9,36	3,01	0,73	—	0,69	0,41	0,095	0,020	0	1,0005	1,0140
1887	„	„	6,40	2,18	0,90	—	0,74	0,20	0,043	0,011	Spur	0,9980	1,0275
1887	Stuttgart Prag	Portugieser rot	7,27	2,32	0,52	—	0,73	0,40	0,051	0,015	„	0,9980	1,0217
1887	Mundelsheim	Trollinger rot	6,57	1,92	0,80	—	0,61	0,18	0,021	0,008	„	0,9975	1,009
1887	Hohenhaslach	„	6,39	2,05	0,76	—	0,67	0,22	0,035	0,012	0	0,9970	1,034
1884	Stuttgart	„	7,60	2,01	0,73	—	—	0,26	—	—	Spur	—	—
1885	„	„	7,27	1,73	0,64	—	—	0,21	—	—	„	—	—
1886	„	„	5,94	1,93	0,73	—	—	0,24	—	—	„	—	—
1888	Stuttgart: Azenberg	Sylvaner weifs	—	—	0,99	14,7	—	—	—	—	—	—	—
	Gänsheide	Portugieser rot	—	—	1,07	14,6	—	—	—	—	—	—	—
	„	Rieſsling weifs	—	—	1,16	15,8	—	—	—	—	—	—	—
	Schüb	Affenthaler rot	—	—	1,08	16,4	—	—	—	—	—	—	—
	Reinsburg	Elbing weifs	—	—	1,32	14,3	—	—	—	—	—	—	—
	Kriegsberg	Trollinger	—	—	1,40	15,9	—	—	—	—	—	—	—

(Württ. Gewerbebl. 1888. 442; VNa. **3.** 412—13.) PROSKAUER.

E. Ch. Hansen, *Über bakteriologische Brauwasseranalysen, sowie Anwendung*

der Hefereinzucht bei der Obergärung. Vf. legt kurz noch einmal seine bereits fr (88. 221) beschriebene Methode und die Gründe dar, welche ihn zur Ausarbeit der Würzemethode bewogen haben. Sich gegen die Einwände, welche gegen Methode gemacht worden sind, wendend, bespricht er noch die Rolle des Pedioc cerevisiae bei Bierkrankheiten (LINDNER 88. 1120) u. begründet, auf allen bisher Mitteilungen fufsend, seine Ansicht dafs die Würze selbst schädliche Mikroorga men in den Fll. erzeuge.

Das Hefereinzuchtverfahren schützt das Bier vor Krankheiten und sichert ei rationellen Betrieb. Hefetrübung und unangenehme Veränderung des Geschmac und Geruches werden nicht durch Bakterien, sondern durch verschiedene Arten Saccharomyces hervorgerufen. Vf. geht nun zur Frage über, ob das Verfahren Hefereinzucht sich auch in englische Brauereien mit Obergärung einführen l oder ob dieses Verfahren abgeändert werden mufs, bezw. die Gärungen mit e einzigen Hefe durchgeführt werden können, Fragen, die man noch nicht si wird beantworten können. (BrJ.; WBr. 6. 474—77. Vortr. im Laborat.-Klub London.) PROSKAUER.

Louis Siebold, *Bemerkungen über Farbholzextrakte und ähnliche Präpar* Der Gebrauch von Farbholzextrakten nimmt immer gröfseren Umfang, und es scheint bei den zahlreichen Verfälschungen, denen diese Auszüge unterliegen, wendig, dieselben einer Prüfung zu unterwerfen. Die Prüfung erfolgt am be durch Ausfärben gebeizter Wollenstoffe mit dem zu untersuchenden und einem reinem Material selbst gewonnenen Auszuge. Wollgewebe eignet sich besser Baumwollstoffe, weil ersteres die Farbstoffe besser aufnimmt; da die Farbstoffe den Auszügen nur teilweise im entwickelten Zustande vorhanden sind, so ist es ni ratsam mit indifferenten Stoffen, wie Aluminiumpräparaten und ähnlichen, die Pro zu beizen, auch wenn solche in der Praxis verwendet werden sollen, sondern es besser, die Beizung mit Dichromat vorzunehmen, weil durch dieses auch die ni entwickelten Farbstoffe oxydiert werden und man auf diese Weise am besten wirklichen Gehalt des Auszuges an Farbstoff und seinen Geldwert ermittelt. Danel kann ein Färbevers. nach den in der betreffenden Fabrikation angewandten Metho und mit den in Wirklichkeit zu färbenden Geweben vorgenommen werden, da man ein Urteil über die Verwendbarkeit des Auszuges für den besonderen Zw erhält. Man nimmt für die Färbevers. am besten Stücke Wollstoff von je 150 G Gewicht, kocht diese $1^1/_2$ Stunden bis zum K in der Bichromatlsg., die 3 % von d Gewicht der Stoffe an Bichromat gelöst enthält, wäscht dann die einzelnen Stü gut aus und bringt sie in die Lsg. des Normal- und der zu prüfenden Farbst auszüge, von denen man zunächst je 15 Gran anwendet. Durch einen zweiten dritten Vers. ermittelt man dann, wieviel von den zu prüfenden Auszügen nötig um dieselbe Färbung hervorzurufen, wie mit 15 Gran des Normalauszuges. V fälschungen der Auszüge mit Sirup oder Glykose werden am besten durch gleichende Gärverss., solche mit Mineralstoffen durch Aschenbestimmungen ermitt — Bei Gerbstoffauszügen, wie Sumach Divi-Divi, Quebracho u. s. w. mufs man achten, dafs dieselben von verschiedenen Eigenschaften sein müssen, je nachdem für Färberei- oder für Gerbereizwecke bestimmt sind; über Untersuchungsmethod für diese Auszüge wird Vf. später berichten. (JSI. 8. 365—67; Manchester S [2/4.*].) BODLÄNDER.

R. Irvine, *Bemerkung über die Verdichtung der Kohleteilchen im Rauch.* B der Fabrikation von Lampenrufs erfordert die im Rauch feinverteilte Kohle ein grofsen Raum, in welchem sich die einzelnen Teilchen zu abscheidbaren Flocken v dichten können. In der Absicht, diesen Raum zu verkleinern, konstruierte Vf. ei Glaskammer von 5 Fufs (engl.) Breite, 4′ Höhe, 4′ Länge, in der 2 Platten a weichem Eisen mit zahlreichen Erhöhungen in einem Abstand von 2—3″ angebracht

waren. Die Kammer wurde mit einem ganz dichten Lampenrauch erfüllt, so daſs man eine helle Flamme, die an der einen Wand brannte, an der gegenüber liegenden nicht sehen konnte, und dann wurden die beiden Platten leitend mit einer kleinen Dynamomaschine verbunden. Innerhalb 2—3 Minuten war die Atmosphäre in der Kammer vollständig geklärt, indem die Kohleteilchen von den Eisenplatten angezogen und dann, zu gröſseren Partien vereinigt, wieder abgestoſsen wurden. — Für die praktische Ausführung des Verfahrens bilden bis jetzt aber noch die Kosten des elektrischen Stroms ein Hindernis. (JSI. 8. 377—78; Glasgow und Scottish Section [7/5.*].) BODLÄNDER.

Ferd. Fischer, *Zur Beurteilung von Heizungs- und Lüftungsanlagen.* Die Aufgabe einer Heizung: Den betreffenden Raum mit möglichst wenig Brennstoffaufwand gleichmäſsig zu erwärmen, ohne die Zimmerluft zu verunreinigen u. gleichzeitig den Luftwechsel zu bewirken, erfordert bei der Anstellung diesbezüglicher vollständiger Unters. die Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte: A. Wärmeentwickelung bez. Ausnutzung des Brennstoffs, 1) Untersuchung des Brennstoffs, einschl. kalorimetrischer Bestimmung des Brennwerts, 2) Wägen des für den Vers. verwendeten Brennstoffs, 3) Unters. der Verbrennungsgase; hieraus ergiebt sich bei Stubenöfen unmittelbar die an das Zimmer abgegebene Wärmemenge, bei Sammelheizungen ist der durch Wärmeabgabe an das Mauerwerk etc. bedingte Wärmeverlust zu berücksichtigen; unter Berücksichtigung der Heizflächen u. Wände u. Fenster ergiebt sich hieraus der sog. Wärmekoeffizient. — B. Wärmeverteilung im Zimmer. In der lotrechten Mittellinie jeder Wand werden je drei Thermometer etwa 2 cm von derselben entfernt befestigt, eines ca. 10 cm von der Decke, eines in Kopfhöhe, eines etwa 5 cm vom Boden. FISCHER berücksichtigt hier die Verhältnisse von Schulklassen; es wird stündlich abgelesen. Um dies zu erleichtern muſs die Skala so lang sein, daſs man den Stand des Quecksilbers von unten erkennen kann; ist dies aus lokalen Verhältnissen nicht möglich, so muſs das Thermometer an einer über eine Rolle geführten Schnur befestigt und die Quecksilberkugel mit Papier, um beim Herunterlassen einem Wärmeverlust vorzubeugen, umgeben sein. — Bei Luftheizungen ist die Temperatur der eingehenden Wärmeluft zu bestimmen. Aus der Menge der von der Heizung gelieferten Wärme und des Temperaturüberschusses der Heizungsluft über die Auſsenluft ergiebt sich die Menge der in das Zimmer eingeführten Frischluft. — C. Verunreinigung der Luft durch Heizung u. Lüftung (mit 1. CO u. CO_2, 2. brenzlichen Stoffen durch Versengung von organischen Staub etc., 3. Rauch u. Staub). — D. Beschaffenheit der Zimmerluft. 1. Feuchtigkeit, 2. CO_2-Gehalt, 3. flüchtige organ. Stoffe (NH_3, Ozon), 4. Staub (Bakterien etc.). — Es ist ferner zu berücksichtigen bei Schulen: Gröſse und Lage der Zimmer, Windrichtung, Fenster etc. und empfiehlt es sich, wenn angängig, gleichzeitig ein besetztes u. ein leeres Zimmer zu untersuchen, um den Einfluſs der Schüler festzustellen. Aus den so gewonnenen Ergebnissen lieſsen sich erst E. Schluſsfolgerungen ziehen.

Nach diesem vom Vf. aufgestellten Programme wird zunächst die Kohlenoxydfrage äuſserst eingehend besprochen und nach Würdigung der verschiedenen Angaben etwa 0,3 ‰ CO in der Luft als Schädlichkeitsgrenze bezeichnet; man dürfe verlangen, daſs dieser Grenzgehalt von der einströmenden Heiſsluft nicht überschritten werde und daſs in der Zimmerluft weder durch Palladium, noch durch die Blutprobe CO nachweisbar sei. Sodann werden die Methoden zur Ermittelung des CO-Gehaltes der Luft sämtlich aufgeführt. Die quantitative Bestimmung erscheint bei der groſsen Giftigkeit überflüssig, zur qualitativen Prüfung hängt man in eine etwa 10 l Luft haltende Flasche einen Streifen Palladiumpapier und einen Streifen Bleipapier; wird nur das erstere geschwärzt, so ist sicher CO vorhanden; in zweifelhaften Fällen ist die Blutprobe vorzunehmen.

Die Luftverunreinigung durch CO, welche bei Anwendung eiserner Öfen ihren

Ursprung hat in der Durchlässigkeit der glühenden Wände für Gase, in dem Verkohlen des auf den Aufsenteilen derselben abgelagerten Staubes läfst sich vermeiden durch Aussetzen des Heizkörpers mit feuerfestem Material und durch äufsere Reinerhaltung. Bei Luftheizungen ist bei gutem Zuge, kontrollierter Luftzufuhr unter den Rost und Anwendung magerer oder anthracitischer Kohle die Gefahr des Eindringens von CO und Rauch durch die Fugen der Heizkörper in die Kanäle sehr gering, bei Stubenöfen dagegen in viel höherem Mafse vorhanden; schlechter Zug u. unzweckmäfsige Behandlung des Feuers lassen nicht nur durch die Fugen, sondern auch durch die Ofenthür CO austreten, besonders geben Regulieröfen nach dem Zuschrauben leicht dasselbe aus. Auch die Luftverunreinigung durch Staub ist bei diesen so gut wie unvermeidlich, bezüglich der Reinlichkeit der Zimmerluft sind daher Sammelheizungen den Zimmeröfen zweifellos vorzuziehen. (ZAng. **89**. 245—52. 1/5.) FRIEDHEIM.

Ferd. Fischer, *Zur Beurteilung von Heizungs- und Lüftungsanlagen.* Die Fortsetzung der Unterss. des Vf.'s (s. o.) beschäftigt sich mit der Feststellung der Wärmeverteilung im Zimmer: Ofenheizungen bewirken dieselbe durchweg sehr unvollkommen, nur durch ununterbrochene Heizung u. entsprechende Luftbewegung, also durch eine richtig angelegte Luftheizung läfst sie sich genügend bewirken. Es folgt eine Aufzählung der verschiedenen Angaben über die von den Menschen an die Zimmerluft abgegebene Wärmemenge. (ZAng. 1889. 311—14. 1/5.) FRIEDHEIM.

Edmund Knecht und **J. R. Appleyard**, *Zur Theorie des Färbens.* Nachdem KNECHT vor kurzem (**88**. 1520) seine Verss. über die Isolierung eines in der Wolle vermuteten basischen Bestandt. beschrieben, teilen die Vff. jetzt (unter Bezugnahme auf BREINL [**89**. I. 86]) mit, dafs es ihnen nicht gelungen ist, diese Verb. (welche durch Einw. von H_2SO_4 auf Wolle entsteht u. durch Neutralisieren der Säuren abgeschieden wird) in genügender Menge u. Reinheit zu erhalten. Dagegen haben sie die von CHAMPION (**71**. 515) zuerst dargestellte *Lanuginsäure* dargestellt, indem sie, wie dieser, die Wolle in Alkalien (Barytwasser oder Natronlauge) lösten, den Barytüberschufs durch CO_2 beseitigten, das Filtrat mit Bleiacetat fällten und aus dem Bleiniederschlag durch Behandeln mit H_2S etc. die Säure isolierten. Diese bildet eine bräunlich gefärbte, poröse, zerreibliche M., ist langsam l. in k. W., schnell l. in h. W., wl. in A. und unl. in Ä. Ihre wäss. Lsg. schlägt alle substantiven Farbstoffe unter Bildung intensiv gefärbter Lacke nieder, ebenso Gerbsäure und Chromsäure, sowie die meisten schweren Metalloxyde. Die Zus. der Säuren kann nicht mit der von CHAMPION gegebenen Formel, $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$, stimmen, da sie über 3% S enthält. Vff. fanden im Mittel 41,63 C, 7,31 H, 16,26 N, 3,25 S und 31,44 O. Die Lanuginsäure zeigt alle Rkk. eines Proteïds, sie ist bei jeder Temp. im W. l., u. die Lsgg. gerinnen nicht; mit MILLON's Reagens und mit Phosphorwolframsäure zeigen sich die charakteristischen Eiweifsrkk.

Färbeverss. zur Feststellung der Maximalmengen substantiver Farbstoffe, welche die Wolle aufzunehmen vermag, ergaben für Pikrinsäure 13,3%, Naphtolgelb S. 20,8%, Tartrazin 22,6% und Krystallviolett 8,4%. Nimmt man die Pikrinsäuremenge als Basis (1 Mol.) an, so berechnen sich hieraus für Naphtolgelb 1 Mol., Tartrazin $^3/_4$ Mol. und Krystallviolett $^1/_3$ Mol. Aus diesen Resultaten liefse sich nach den Vff. wohl folgern, dafs bei Anwendung eines grofsen Überschusses an Farbstoff letzterer sich mit der Wollfaser zu einer definitiven chemischen Verb. vereinigt.

Betrachtet man mit den Vffn. die Lanuginsäure als eine „lösliche Modifikation desjenigen Bestandteils der Wollfaser, welcher seinen Schwefel nicht an Alkalien abgiebt", so erklärt sich das Verhalten der Beizen beim Färben der Wolle mit adjektiven Farben dadurch, dafs eine wirkliche Verb. des Metalloxydes der Beize mit dem einen Bestandteil der Wolle entsteht, während die Säure des Beizmittels durch einen anderen Bestandteil der Wolle neutralisiert wird. Jene Verbb. würden nun mit den

adjektiven Farbstoffen gefärbte Lacke bilden, wozu sie besser befähigt sind, als die Metalloxyde für sich, welche nach der bisherigen Annahme aus den Beizen auf die Faser niedergeschlagen würden. — Die substantiven Farbstoffe verbinden sich, wie oben gesagt, direkt mit der Lanuginsäure, und diese Farblacke haben in chemischer wie physikalischer Beziehung große Ähnlichkeit mit der gefärbten Faser, welche hiernach als eine wirkliche chemische Verb. erscheint. (B. **22**. 1120—25. 13/5. [17/4.] Bradford. Techn. Coll.) ARENDT.

Charles A. Fawsitt, *Vulkanisation von Kautschuk mit besonderer Beziehung auf den Gebrauch von Chlorschwefel.* Zum Vulkanisieren von Kautschuk in dünnen Schichten, wie er namentlich für die Herstellung von Regenmänteln, Tabakbeuteln und ähnlichem verwendet wird, hat Vf. ein Verfahren geprüft, nach welchem der vorher durch Wärme erweichte Kautschuk eine bestimmte Zeit lang in eine Lsg. von S_2Cl_2 in CS_2 (1 : 15 bis 1 : 60) getaucht und nachher getrocknet wird. In einigen Fällen wurde der Kautschuk, bevor er in die vulkanisierende Mischung getaucht wurde, in reinen CS_2 gesenkt, in anderen mit CS_2 nach der Vulkanisierung gewaschen. Dann wurden die Proben in einem k. Raume getrocknet, dort bei zum Teil sehr niedrigen Temperaturen mehrere Monate lang liegengelassen und dann auf ihre Elastizität und Oberflächenbeschaffenheit geprüft. Bei den Verss. variierte die Konzentration der C_2S_2-Lsg., die Dauer des Eintauchens in dieselbe und die Art der vorgängigen und nachträglichen Behandlung der Stoffe. Über die Art und die Ergebnisse der Verss. vergl. die ausführlichen Tabellen im Original. S_2Cl_2 schien sich zum Vulkanisieren besser zu eignen als SCl_2, weil sich davon eine mehr konz. Lsg. herstellen läßt, und weil es den Kautschuk weniger angreift. Als Vorteile des von ihm gewählten Verfahrens der Vulkanisierung vor dem gewöhnlichen auf warmem Wege hebt Vf. hervor, daß es billiger ist, weil man mit weniger Apparaten in gegebenen Zeit mehr Material vulkanisieren kann, weil kein Ausschwitzen von Schwefel aus dem Material stattfindet, wiewohl nicht aller S chemisch gebunden ist, weil der Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, und deshalb die Farben der Regenmäntelstoffe keinen Schaden nehmen, weil der so vulkanisierte Kautschuk wegen des geringeren Gehaltes an S mit größerer Elastizität größere Festigkeit erhält, und weil er eine durchscheinende Beschaffenheit erhält, die für viele Zwecke von Wert ist u. auf anderem Wege nicht erzielt werden kann. (JSI. **8**. 368—77; Glasgow and Scottish Section [7/5.*].) BODL.

Patente.

Farbenfabriken vorm. **F. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Darstellung von gelb- bis rotbraunen Baumwollfarbstoffen durch Kombination von Bismarckbraun mit Diazo-, bezw. Tetrazoverbindungen.* Die in dem Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten braunen Farbstoffe vereinigen sich mit Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. zu neuen Prod., welche, soweit sie Sulfogruppen enthalten, Baumwolle direkt ohne Beize im alkalischen Bade färben.

Es werden hierbei gelbe bis braunrote Farbstoffe erhalten. (Pbl. **10**. 241. DRP. 46804. 10/11. 87.)

E. Lellmann, Tübingen, *Darstellung von Indaminen, Indophenolen und Farbstoffen der Safranin- und Methylenblaugruppe aus p-Amidophenylpiperidin.* Der durch Reduktion von p-Nitrophenylpiperidin erhaltene Amidokörper verhält sich dem p-Amidodimethylanilin sehr ähnlich. So lassen sich aus demselben durch gemeinsame Oxydation mit Anilin, o-Toluidin, Dimethylanilin, α- und β-Naphtol Indamine, bezw. Indophenole herstellen. Läßt man auf das aus p-Amidophenylpiperidin und Anilin erhältliche Indamin ein zweites bereits bei der Darstellung des Indamins zugesetztes Molekül Anilin einwirken, so erhält man ein Piperidinsafranin.

Piperidinblau, ein dem Methylenblau entsprechender Farbstoff, entsteht, w man eine salzsaure Lösung von p-Amidophenylpiperidin in Gegenwart von Schw wasserstoff mit Eisenchlorid behandelt und den entstandenen Farbstoff mit Koc und Chlorzink abscheidet. (Pbl. **10**. 272. DRP. 46938. 3/7. 88.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung von A Azofarbstoffen aus Diamidostilben.* Statt, wie im Patent Nr. 39 756 angegeben 1 Mol. Tetrazostilben und 2 Mol. Naphtylaminsulfosäure zu verbinden, wird 1 Tetrazostilben mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R kombiniert und dieses schenprodukt mit Naphtylamin, resp. dessen Sulfosäuren vereinigt. Auf die W werden Azofarbstoffe erhalten, welche Baumwolle direkt rot bis braunrot färben. Zusatzpat. zu Nr. 39 756 vom 22/5. 86; II. Zusatzpatent Nr. 43 197. **88**. 987.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung von bl Azofarbstoffen aus Diamidostilben.* Ersetzt man in den Patenten Nr. 39 756 43 197 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Na sulfosäuren durch die neue Naphtolsulfosäure des Patentes Nr. 45 776, so entst blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewen Naphtolsulfosäuren teils durch reinere Töne, teils durch gleichmäfsigeres und keres Angehen an die Pflanzenfaser auszeichnen. (IV. Zusatzpatent zu Nr. 3 vom 22/5. 86. und III. Zusatzpatent Nr. 47 026 s. oben.)

A. Ph. van der Ploeg, Herzogenbusch, Holland, und **Langen u. Hundha** Grevenbroich, Rheinprovinz. *Ausscheidung von vegetabilischem Eiweifs aus wässe Lösung.* Die Abscheidung des in Brennereischlempen, Zuckersäften etc. gelöst haltenen Eiweifses geschieht durch Digerieren dieser Fll. mit saurem bernsteinsa Kalk oder Eisen. Ist freie Bernsteinsäure bereits in jenen Eiweifslsgg. vorha so wird das entsprechende saure Salz, z. B. das Kalksalz durch Digerieren der mit kohlensaurem Kalk, bis 60° erzeugt. Das geronnene Eiweifs wird durch F pressen etc. aus der Lsg. gewonnen. (Pbl. **10**. 293. DRP. 49 179. 16/6. 88.)

C. Uhl & Co., Braunschweig. *Erzeugung des Ammoniaks aus Melasserückstä ohne dieselben zu verkohlen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxalsäure u. A salzen.* Um bei dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren zur Gewinnung Ammoniak etc. eine zu stürmische Ammoniakentwickelung und dadurch bedi Übersteigen des Retorteninhaltes zu vermeiden, geschieht die Zugabe von Me eingedickten Entzuckerungslaugen oder Melasseschlempen in einzelnen Portionen bestimmten Zeitintervallen zu dem vorher für sich erhitzten Ätzkali. (Pbl. **10**. DRP. 47 190. 7/9. 88. — Zus.-Pat. zu 43 345. 28/8. 87.)

Notizen.

F. A. Flückiger, *Strychnos Ignatii.* (Ar. [3.] **27**. 145—58.)

R. Bensemann, *Tabellen zur Analysenberechnung.* (ZAng. 1889. 87—93.)

Mitteilungen *über Schlagwetterentzündungen nach französischen Berich* (BHZ. **48**. 67—68.)

J. Mayer, *Über einige Zündmethoden für Schlagwettergruben und die Lauer'sche Friktionszündung.* (Ö. **37**. 84—87.)

Brenner, *Versuche, betreffend das Absaugen des Grubengases auf der Kö grube im Wurmreviere.* (BHSal. **37**. 70—76.)

H. Lohmann, *Bericht über weitere in der Versuchsstrecke zu Grube König Neunkirchen (Saarbrücken) angestellte Untersuchungen bezüglich des Verhaltens santer Sprengstoffe gegen Schlagwetter und Kohlenstaub.* (BHSal. **37**. 83—104.)

Ignatius Singer, *Schwefelkohlenstoff, seine Darstellung und Reinigung.* (JChI **8**. 93—97.)

Die Ammoniaksoda und der Solvayprozefs. (Msc. [4.] **3**. 333—35.)

Verbesserter *Trichterapparat für die Hohofengicht.* (Ö. **37**. 89.)

C. Wagemann, *Die Aufbereitung der Zinnerze in Europa.* (BHZ. **48**. 77—79.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 5. 3. August.

Übersichten.

Bodenkunde. **Die Mikroorganismen des Bodens** von **Robert Sachsse II.** (Schluſs von Seite 171.) Es fragt sich nächst nun, bis zu welchem Grade die oxydierend wirkenden Organismen an den tatsächlich im Boden stattfindenden Oxydationserscheinungen beteiligt sind, oder wie ist diese auf rein anorganische Prozesse sich zurückführen lassen. Die Oxydation des Wasserstoffs und die Bildung von CO_2 scheint, wie eine demnächst erscheinende Arbeit von E. WOLLNY zeigen wird, fast ausschlieſslich oder doch nach einer älteren Arbeit von DEHÉRAIN (84. 262) zum gröſsten Teil auf Rechnung dieser kleinen Lebewesen zu setzen zu sein, deren es nach Zählungen von ADAMETZ (87. 168) etwa 10000 oder nach älteren in Montsouris ausgeführten Zählungen etwa 900 000 Stück in 1 g Erde giebt. Dieser Schluſs ruht hier, wie bei allen derartigen Verss. auf der Tatsache, daſs aus sterilisiertem Boden unter sonst günstigen Bedingungen die CO_2-Entwickelung unterbleibt, oder auf ein Minimum herabgedrückt wird. Falsch würde es übrigens sein, wollte man die im Boden, d. h. in dem geschlossenen, mit dem Ganzen im Zusammenhang stehenden Boden des Feldes, vorkommende CO_2 lediglich auf diese Verwesungsvorgänge zurückführen wollen, da hier noch andere Kohlensäurequellen bestehen, z. B. auch abgesehen von der CO_2-Zufuhr aus tieferen Schichten, die Einw. der Humussubstanzen auf die Carbonate, worauf neuerdings FLECK (88. 1576) hingewiesen hat. Auch die Oxydation des Stickstoffs, bez. des Ammoniaks zu Salpetersäure erkennt man mehr u. mehr für das fast ausschlieſsliche Vorrecht der Bodenmikrobien an, nachdem wiederum zwei anorganische Vorgänge, die man bis dahin als mögliche Quellen für Salpetersäurebildung gelten lassen muſste, definitiv beseitigt scheinen. Die Ansicht von FRANK nämlich (86. 837; 88. 345; 88. 1368), daſs das Calciumcarbonat im stande sei, entweder den freien Stickstoff oder das Ammoniak zu nitrifizieren, ist durch die Arbeiten von PLATH (88. 344) u. von LANDOLT (88. 1439) widerlegt, ebenso wie BAUMANN (88. 1439) gezeigt hat, daſs der von SCHÖNBEIN in die Wissenschaft eingeführte Glaube an eine Entstehung von Salpetersäure durch Wasserverdampfung auf einem Irrtum beruht. Allerdings hat BERTHELOT (89. I. 532) die Bildung sehr geringer Mengen von Salpetersäure bei der langsamen Verbrennung von Ä. nachgewiesen, was uns wieder auf den schon oben vertretenen Standpunkt zurückführt, die Nitrifikation im Boden nur für eine indirekte Folge von Fermenten zu halten. Wenn diese fast ausschlieſslich die Oxydation im Boden bewirken, dann hängt auch die jede Oxydation begleitende Ozonbildung und damit die Nitrifikation in letzter Instanz von Fermenten ab, auſser an solchen Orten wo anderweite Vorgänge für eine reichliche Ozonbildung sorgen.

In zweiter Linie haben wir es im Boden und in Düngstoffen mit Vorgängen zu thun, bei welchen gebundener Stickstoff in Freiheit gesetzt wird, somit ein Verlust an solchem entsteht. Derselbe kann eintreten sowohl bei der unter möglichstem Ausschluſs von Sauerstoff stattfindenden Fäulnis, als auch bei der unter Zutritt von Sauerstoff stattfindenden Verwesungsvorgängen, braucht aber nicht unter allen

Umständen einzutreten, oder wird, wo er nicht beobachtet wird, vielleicht verdeckt durch den gleichzeitig stattfindenden entgegengesetzten Vorgang, nämlich durch die weiter unten zu besprechende Stickstoffbindung. Unter dieser Annahme erklären sich wohl noch am besten die Widersprüche in den Resultaten einzelner Forscher. So sind KELLNER und YOSHII (87. 1552) geneigt, den Stickstoffverlust mehr auf die Verwesung als auf die Fäulnis zu beschränken, womit sie sich nicht allein in Widerspruch setzen mit den älteren Verss. von HÜFNER (76. 423), sondern auch mit den neueren von SCHLÖSING (89. I. 347. 348), bei welchen auch bei reichlichem Sauerstoffzutritt ein N-Verlust nicht beobachtet werden konnte. Im Ganzen und Grofsen u. abgesehen von solchen einzelnen abweichenden Stimmen läfst sich indes heute die Möglichkeit eines N-Verlustes sowohl bei Fäulnis als Verwesung, ja sogar dessen Wahrscheinlichkeit nicht ableugnen und zwar sowohl für Boden als für Düngstoffe. Es ergiebt sich das für die Letzteren namentlich aus den älteren Verss. von KÖNIG, MORGEN, DIETZELL, REISET u. a. m., auf die wir dem Plane dieser Übersichten gemäfs nur hinweisen können. REISET, der das Verdienst hat, durch seine bereits in den fünfziger Jahren ausgeführten Verss., die ganze Frage in Flufs gebracht zu haben, hat übrigens noch neuerdings in derselben das Wort ergriffen (89. I. 846) und aus jenen Verss. noch beweisendes Zahlenmaterial nachgetragen. Was die Beobachtung von N-Verlusten aus dem Boden anlangt, so verweisen wir auf die Verss. von DEHÉRAIN (89. I. 846), von TACKE (89. 847) und von FRANK (88. 1386).

Wenn wir uns nun auch hier wieder die Frage vorlegen, ob wir in diesem Stickstoffverlust die Wirkung spezifischer Fermentorganismen sehen sollen, so glauben wir dieselbe verneinen zu dürfen. Bei der Verwesung hat man jedenfalls in der dabei entstehenden salpetrigen Säure und deren Wirkung auf die amidähnlichen Zersetzungsprodd. der Humusstoffe (87. 37. 38), sowie in der Bildung des so leicht zerfallenden Ammoniumnitrits ausreichenden Grund, auf N-Verluste gefafst zu sein. Für den Stickstoffverlust bei der Fäulnis läfst sich allerdings eine so bestimmte Ursache nicht angeben. Man kann nur hinweisen auf die tiefgreifenden Zersetzungserscheinungen, die dabei infolge der Thätigkeit der allgemeinen Fäulnisfermente eintreten und die Zersetzungen bis herab zum freien Stickstoff wohl möglich erscheinen lassen. Umschreibt man die Thatsache auf diese Weise, so hat man wenigstens den Vorteil weniger hypothetisch zu werden, als wenn man von stickstoffentbindenden Mikrobien spricht und durch diesen Ausdruck den Glauben an spezifische Organismen erregt, die doch noch niemand beobachtet hat.

Praktisch landwirtschaftlich sucht man dem Verlust an dem so wertvollen Stickstoff durch verschiedene Zusätze entgegenzuarbeiten, wobei freilich nicht immer zu unterscheiden ist, wie weit diese Zusätze nur dem Verluste an gasförmigem Ammoniak, wie weit sie auch dem an freiem Stickstoff gelten. Namentlich bewährt hat sich in dieser Beziehung die auf Vorschlag HEIDENS (88. 633. 1122. 1438) erfolgte Anwendung des sog. Superphosphatgipses, welcher natürlich ein ausgezeichnetes Bindemittel für Ammoniak ist, dem man aber vielleicht auch allgemeine antiseptische Eigenschaften zuschreiben darf, denn thatsächlich wird durch dieses Mittel nicht blofs der Stickstoff konserviert, sondern auch die kohlenstoffhaltige Trockensubstanz des Mistes. Die reichliche Kalkzufuhr und die dadurch bewirkte Ausfällung der Eiweifssubstanzen aus der faulenden Fl. giebt vielleicht den Schlüssel hierzu. Nach DIETZELL (87. 1564) soll Superphosphat allein im Boden und im Dung eine stickstoffersparende Wirkung äufsern, wofür die Umsetzung zwischen dem Calciumphosphat und Ammoniumnitrit, also die Beseitigung des letzteren so leicht zerfallenden Salzes als Erklärung angeführt wird. Auch der Torf, statt des Strohs als Einstreu in den Stall angewandt, hat sich als Stickstoffkonservierungsmittel aufserordentlich bewährt. Man erlangt auf diese Weise eine Zufuhr an Stickstoff in Gestalt des freilich nicht leicht löslich werdenden Stickstoffs des Torfes selbst, u. bewirkt gleichzeitig eine Bindung des

Ammoniakstickstoffes durch das ausgezeichnete Absorptionsvermögen der Humussubstanzen für Ammoniak, ohne freilich auf etwaige Entwickelung von freiem Stickstoff einen nachweisbar hindernden Einfluſs auszuüben. Höchstens könnte noch von einem kompensierenden Einfluſs die Rede sein, worüber weiter unten noch einige Bemerkungen gemacht werden müssen. Übrigens hat FLEISCHER (88. 343) nachgewiesen, daſs die Befürchtung, ein mit Torfstreu gewonnener Stallmist könne den Boden versauern, mindestens für leichte Böden unbegründet ist. Der Torfstreudünger hat sich auf solchen vorzüglich bewährt.

Ein besonderer Fall des Verschwindens von assimilationsfähigen Stickstoff im Boden entweder durch Überführung in eine nicht direkt assimilationsfähige Form, oder durch Reduktion bis zu freiem N besteht in der Reduktion von Nitraten. Auch hier haben ältere Forscher (GAYON und DUPETIT, DEHÉRAIN etc.) sich die Mühe gegeben, durch besondere Verss. den Einfluſs von Organismen erst nachzuweisen, der doch durch jede ausführliche Drainwasseruntersuchung schon nachgewiesen ist. Wenn eine solche, wie noch neuerdings durch BERTHELOT und ANDRÉ (87. 1564) und durch WARINGTON (88. 822) geschehen, ausnahmslos nachweist, daſs die Drainwasser im Frühjahr und Sommer, während der Vegetationszeit, weniger Salpetersäure enthalten als im Herbst u. Winter, so ist das eben nur eine Bestätigung der bekannten Thatsache, daſs die Vegetation Salpetersäure festhält u. verbraucht. Hierbei darf man unter Vegetation nicht nur an die sog. höheren Gewächse denken, denn auch chlorophyllfreie Organismen können ihr Stickstoffbedürnis aus Salpetersäure decken (88. 152. 553. 1535). Ist somit in dem durchlüfteten, der Verwesung ausgesetzten Boden der Übergang des Salpetersäurestickstoffs in organischen Stickstoff eine direkte Folge höherer und niederer Pflanzen, so ist in dem Boden, in welchem Fäulnisprozesse im Gange sind eine Reduktion der Salpetersäure bis zu freiem Stickstoff als die indirekte Wirkung der hier thätigen, mehr oder weniger anaëroben Organismen möglich. Die hier stattfindende Anhäufung freier Humussäuren wirkt zunächt auf Freiwerden von Salpetersäure aus den Nitraten und sorgt dann in Verb. mit den sich entwickelnden brennbaren Gasen für Reduktion der Salpetersäure.

In dritter Linie haben wir es endlich im Boden mit Organismen zu thun, durch deren Thätigkeit der Boden an Wertbestandteilen angereichert wird, worunter nach Lage der Sache nur Anreicherung an Stickstoff verstanden werden kann. Wir müssen hier sofort zwischen höheren u. niederen Pflanzen unterscheiden. Daſs die meisten Pflanzen freien Stickstoff nicht assimilieren können, ist eine nach praktischen Erfahrungen und exakten wissenschaftlichen Verss. hinreichend bekannte Thatsache, ebenso bekannt ist es, daſs die Leguminosen schon seit langem in dem Verdachte stehen, hier eine Ausnahme zu bilden, wofür man in den neueren Verss. von WOLFF u. KREUZHAGE (88. 385) u. von PUTENSEN (88. 1122) wiederum Belege findet. Daraus und bei dem Fehlschlagen aller sonstigen Erklärungsversuche (Aufnahme von NH_3-Verbb. durch die Blätter aus der Luft) folgte das Bestreben Hilfsorgane an den Leguminosen aufzufinden, die denselben ihre erfahrungsmäſsige Ausnahmestellung ermöglichten. Man hat diese in den vielgenannten Knöllchen gefunden.

Die äuſsere Gestalt derselben als bekannt voraussetzend, sei hier von ihrer anatomischen Beschaffenheit nur soviel erwähnt, daſs sie in ihrem Inneren einen verschieden gestalteten Gewebskörper enthalten, der aus dünnwandigen Zellen besteht, die mit stäbchenförmigen, auch wohl gabelförmig verzweigten, überhaupt mannigfach geformten Gebilden eiweiſsartiger Natur gefüllt sind. Entsprechend diesem eiweiſsreichem Inhalte sind die Knöllchen stickstoffreicher als die Wurzeln, an denen sie sitzen, wie vor mehreren Jahren bereits TROSCHKE, in neuerer Zeit (88. 1212) wieder RÉAL gefunden hat.

Die Knöllchen haben verschiedene Deutung erfahren. Anfangs für patho Bildungen (Pilzgallen) angesehen, wurden sie später wesentlich nach dem Vorg von TSCHIRCH, FRANK u. BRUNCHORST für normale Bildungen u. zwar für Reser stoffbehälter von Eiweifs erklärt, eine Auffassung die für den oben erwähnten Ge körper die Bezeichnung Bakteroidengewebe erklärt, wodurch man die Formen lichkeit der Inhaltskörper dieses Gewebes mit wahren Bakterien zum Ausdr bringen wollte.

Man kann jetzt überzeugt sein, dafs die Knöllchen doch durch Infektion v aufsen entstehen, also nicht normale Gebilde der Leguminosenpflanze sind. Es fol dies daraus, dafs die Knöllchen nach HELLRIEGEL und WILFARTH (89. I. 108) sterilisiertem u. während des Vers. sterilisiert erhaltenem Boden an der Pflanze n entstehen, dafs sie sich aber an der knöllchenfreien Pflanze nach WARD (88. 113), B (88. 1212), PRAZMOWSKI (89. I. 691) durch Infektion mit dem Safte von Knöllchen ande Pflanzen, oder nach HELLRIEGEL und WILFARTH (loc. cit.) mit etwas Bodenaufg den man, aus etwas fruchtbarem Boden bereitet, dem Boden der Versuchspflanze s setzt, hervorrufen lassen, oder aber daraus, dafs sich die sog. Bakteroiden nach WIG (88. 221) oder nach BEYERINCK (89. I. 81) auf einem passend gewählten Nährst substrat weiter kultivieren lassen. BEYERINCK hat daher den infizierenden Orga mus mit einem Namen, *Bacterium radicicola*, belegt, der übrigens nur ein Gattung name sein kann, da es offenbar ganz verschiedene wurzelbewohnende Bakterien gi Letzteres folgt unter anderem aus gewissen Beobachtungen von HELLRIEGEL u WILLFARTH, von denen noch weiter die Rede sein wird. So sind denn die Kn chen der Leguminosen als Infektionsbildungen bewiesen, ein Satz, den man wie b läufig bemerkt sein mag, indes nicht ohne weiteres verallgemeinern darf, denn äufserlich ganz ähnlichen Bildungen anderer Pflanzen können auch andere Bedeutu haben. Die Knöllchen von Melampyrum pratense dienen nach KOCH (88. 13) da der saprophyten Pflanze die Ausnutzung vegetabilischer Reste zu ermöglichen.

Mit der Ausbildung der Knöllchen ist nun das Verhalten der Pflanze gegen d Bodenstickstoff geändert, und es beginnt nun jene Unabhängigkeit der Pflanze, v der oben die Rede war. Ein fast überreiches Beweismaterial dafür ist in den A beiten der eben genannten Autoren, namentlich aber in der klassischen Unters. v HELLRIEGEL und WILFARTH zusammengestellt. Ein Versuch von FRANK (88. 16 das Kümmern der Leguminosen in sterilisiertem Boden auf den ungünstigen Einfl des Sterilisierens auf die Bodenbestandteile, sowie ihr Wachstum nach Infektion m Bodenaufguſs durch die damit bewirkte Zufuhr von Nährstoffen zu erklären, an s etwas gesucht erscheinend, darf durch weitere Versuche von HELLRIEGEL und WI FARTH (89. I. 848) als beseitigt gelten. Dieselben bilden überdies eine interessa Bestätigung für die schon früher von WILFARTH (87. 1555) beobachtete Erscheinung, dafs ein und derselbe Bodenaufguſs auf verschiedene Leguminosenarten verschied wirkt, hier Knöllchenbildung veranlafst, dort ohne Wirk. ist, oder auch, dafs an ei und derselben Pflanze Bodenaufgüsse aus verschiedenen Bodenarten (Sandboden od Lehmbonen) verschieden wirken, sofern der eine die Knöllchenbildung veranlafst, u der andere wieder nicht. Es weist dies darauf hin, wie schon oben angedeutet, da vielleicht jeder Leguminosenart ein spezifischer Wurzelbewohner entspricht, der i dem einen Boden fehlt, in dem anderen enthalten ist.

Trotz dieser Fülle von beweiskräftigen Thatsachen bleibt deren Deutung noch recht schwierig. Die nächstliegende Deutung wäre ja offenbar die, dafs man den wurzelbewohnenden Bakterien die Fähigkeit zugestände, den freien Stickstoff der Atmosphäre zu assimilieren, und der höheren Pflanze, die die Bakterien als Wirt i ihren Wurzeln beherbergt, die weitere Fähigkeit, diese so erzeugten N-Verbb. auszunutzen. Es wäre dies somit ein symbiotisches Verhältnis zwischen Spaltpilz und höherer Pflanze, wie man es mutatis mutandis am längsten bei den Flechten kennt,

und wie es nach FRANK (88. 1469) auch bei vielen unserer Waldbäume vorkommt, deren Saugwurzeln mit einem dichten Pilzmycel (Mykorhizen) umgeben sind.

Trotzdem stehen der Annahme dieser so einfach scheinenden Erklärung noch schwere Bedenken entgegen, die sich teils auf die Beschaffenheit des Organs, nämlich der Knöllchen, teils auf die Beschaffenheit der darin befindlichen Bakterien stützen. Die mit Wurzelfasern nicht besetzten Knöllchen sind umgeben mit einer korkartig verdickten Rindenschicht, hinter welcher noch eine Schicht Collenchymgewebe folgt, alles Einrichtungen, die eher den möglichst vollkommenen Abschluſs des Organs nach auſsen zu bezwecken scheinen, als den leichten Verkehr mit dem Boden, der doch stattfinden müſste, wenn die Knöllchen bestimmt wären, freien oder in W. gelösten Stickstoff aufzunehmen oder die Einwanderung von frischen Bakterien aus dem Boden zu ermöglichen. Auch die Bakterien der Wurzelknöllchen selbst entsprechen durchaus nicht den Erwartungen, die man von ihnen hegen könnte. Sie sind nach BEYERINCK (89. I. 81) im Gegenteil höchst indifferente Geschöpfe, die bei künstlicher Kultur durchaus keinerlei chemische Aktivität zeigen, und an denen die Fähigkeit, freien Stickstoff zu assimilieren, wenigstens nicht wahrnehmbar wird. Das einzige, was BEYERINCK an ihnen zu rühmen weiſs, ist ihre Fähigkeit, Asparagin ohne Zufuhr von Kohlehydraten in Eiweiſs zu verwandeln. Indes würde man wohl vom chemischen Standpunkte aus diese Eigenschaft eher als einen Nachteil gelten lassen müssen, denn Umwandlung von Asparagin in Eiweiſs ohne Mitwirkung von Kohlehydraten, wenn überhaupt theoretisch möglich, setzt die Abspaltung einer stickstoffhaltigen Molekülgruppe aus dem Asparagin voraus, die somit der Umwandlung in Eiweiſs entgehen müſste. Angesichts solcher Erwägungen sprechen sich denn auch HELLRIEGEL und WILFARTH in ihrer groſsen Abhandlung (89. I. 108), unbeschadet der Versuchsergebnisse, sehr zurückhaltend über die Deutung aus, während FRANK (88. 1368) auf die Mitwirkung der Bakterien bei der Stickstoffernährung der Leguminosen überhaupt verzichtet und diesen selbst die Fähigkeit zutraut, freien, atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren. Die Leguminosen unterscheiden sich nach FRANK in dieser Beziehung nicht grundsätzlich von anderen höheren und überhaupt den grünen Gewächsen, sondern nur schrittweise. Sie zeigen eine Fähigkeit im besonderen Grade, die allen übrigen Gewächsen, wenn auch in geringerem Grade, zukommt.

Die Schwierigkeit der Deutung ändert nichts an der Thatsache, daſs wir in den Leguminosen Gewächse haben, welche den atmosphärischen Stickstoff aufsammeln, denselben in ihren Wurzelrückständen hinterlassen und den Boden dadurch an Stickstoff anreichern. Sie sind *Stickstoffsammler* im Gegensatze zu anderen Gewächsen (Gramineen), die den Stickstoff im Boden aufbrauchen und daher *Stickstofffresser* genannt werden. Wie diese Thatsache wirtschaftlich ausgebeutet werden kann, ist in älterer Zeit von SCHULZ-LUPITZ, neuerdings wieder von KÖNIG (88. 345) und von WAGNER (88. 151. 486) gezeigt und erörtert worden.

Auch der von der höheren Pflanze unbestandene Boden kann seinen Stickstoff vermehren. In dieser Frage hat zunächst BERTHELOT eine groſse Anzahl von Arbeiten veröffentlicht, in welcher dieser Forscher die Methodik seiner Versa. (88. 1122, 89. I. 34), die Bedingungen, welche ein Boden erfüllen muſs, wenn in ihm Fixierung von Stickstoff stattfinden soll (88. 486. 637. 761) und die erhaltenen Resultate (zum Teil in den zitierten Abhdlgn., zum Teil in andere 87. 304. 418, 88. 1237, 89. I. 724) veröffentlicht. Die Veröffentlichungen BERTHELOT's sind zum Teil durch Arbeiten SCHLÖSING's (Methodisches 88. 591. 637. 1236; Resultate 88. 636. 1237) hervorgerufen worden, durch welche entweder die Thatsache der Stickstofffixierung ganz geleugnet oder auf ein praktisch unerhebliches Minimum zurückgeführt wird. Es kann aus diesem Widerstreite nur gefolgert werden, daſs die Bedingungen für diese Fixierung nicht überall, aber doch in den meisten Fällen gegeben sind, namentlich da

Schlösing mit seinem Widerspruche allein geblieben ist. Auch die Arbeiten anderer Forscher, von Gautier u. Drouin (88. 590. 635. 636. 761), von Dubernard (88. 1237), von Dehérain (89. I. 846) und von Tacke (89. I. 847) haben ausnahmslos die Beobachtungen von Berthelot bestätigt.

Als Bedingung für die Fixierung des Stickstoffes stellt Berthelot (88. 637) eine gewisse sandig-thonige Beshaffenheit des Bodens hin. Der Boden mufs der Luft reichlichen Zutritt gestatten und darf nicht zu feucht sein, er mufs ferner reich an Kali und arm an Stickstoff sein, anderenfalls hört die Fixierung des Stickstoffes auf. Für das letztere kann man eine Bestätigung in der Beobachtung Dehérain's sehen (89. I. 846), dafs ein stickstoffreicher Boden Verluste an Stickstoff erleidet, die mit der Zeit kleiner werden, um zuletzt sich in Gewinn umzukehren. Als weitere Bedingung für die Fixierung geht aus den oben zitierten Verss. von Gautier und Drouin die Anwesenheit von Humussubstanzen hervor. In Böden, welche frei sind von organischer Substanz bleibt die Fixierung aus, oder der Gewinn fällt wenigstens innerhalb der Versuchsgrenzen. Namentlich ist auch die Ggw. von Eisenoxyd, dem man hier und da die Fähigkeit zugesprochen hat, atmosphärischen Stickstoff zu binden, ohne jeden Einfluſs.

Von Berthelot und wohl überhaupt von allen Forschern dieses Gebietes wird diese Fixierung des Stickstoffes im unbestandenen Boden, die übrigens in den meisten Fällen bedeutend geringer ausfällt, als in dem mit Leguminosen bestandenen, wiederum auf stickstoffbindende Mikrobien zurückgeführt. Man kann in diesem Falle dieser Auffassung kaum widersprechen. Ein Bindungsvermögen anorganischer Bodenbestandteile für freien Stickstoff ist nicht bekannt, wie schon am Eingange dieses Artikels angeführt, und das direkte Bindungsvermögen der Humussubstanzen für den Stickstoff ist noch so zweifelhaft, wie es ehedem war. Höchstens könnte man für dasselbe die schon ältere Beobachtung von Berthelot anführen, dafs organische Substanzen unter dem Einflusse stiller elektrischer Entladungen Stickstoff fixieren können. So ist man auf stickstoffbindende Mikrobien angewiesen, deren Bindungsvermögen freilich noch ebensowenig direkt nachgewiesen ist, wie das ihrer wurzelbewohnenden Genossen. Nur über die Art dieser Mikroorganismen besteht noch ein Zwiespalt. Während die meisten Forscher darunter chlorophyllfreie bakterienähnliche Formen verstehen, glaubt Frank (88. 1439), sie als erdbewohnende Algen ansehen zu müssen.

Apparate.

W. Luxi, *Apparat zum automatischen Verlöschen eines Bunsenbrenners oder dergl. nach irgend einer beliebigen Zeit.* (Orig.) Das Gas strömt durch den Schlauch *a* (Fig. 23), das unten verjüngte U-Rohr *b* und den Schlauch *c* zum Brenner. An dem einen Schenkel des U-Rohres ist ein kleines Rohr, *d*, seitlich angesetzt, welches mit einem zweiten, engen Rohr *e* von der in der Figur ersichtlichen Form durch einen engen Gummischlauch in Verb. steht. Dieses Rohr *e* ist wiederum durch einen Schlauch mit dem Ausfluſsrohr *f* der Flasche *g* verbunden. Diese Flasche ist eine gewöhnliche Medizinflasche mit abgesprengtem Boden. Über derselben ist eine zweite, gleiche Flasche *h* (ebenfalls mit abgesprengtem Boden), befestigt, an welcher, wie in der Fig. zu sehen, ein Rohr mit einem Glashahn, *i*, angebracht ist. In das Rohr *e* wird nun ein Tropfen Quecksilber gebracht, darauf füllt man etwas W. nach, so dafs dieses bis zur oberen Öffnung der Ausfluſsröhre *f* steht. Füllt man nun die Flasche *h* mit W. und öffnet den Hahn *i*, so ist es klar, dafs nach einer gewissen Zeit das Quecksilber im Rohre *e* durch den Druck des auf ihm lastenden W. in der Flasche *g*, aus

e herausgetrieben und in das U-Rohr *b* einfließen wird. Sobald dies geschehen ist, verlischt der Brenner, denn nun ist dem Gase der Weg durch *b* durch eben diesen Quecksilbertropfen versperrt. Durch Regulieren des Wasserausflusses aus *h* mit Hilfe des Glashahnes *i* hat man es nun vollständig in der Hand, den Zeitpunkt des Quecksilberübertritts nach dem Rohre *b* u. somit das automatische Verlöschen des Brenners beliebig weit hinaus zu schieben. — Der ganze Apparat wird von einem gewöhnlichen eisernen Stativ getragen.

Es sei noch erwähnt, daſs dafür Sorge zu tragen ist, daſs das beim Übertritt des Quecksilbers nachdringende W. nicht in die, das Gas leitenden Gummischläuche tritt; man vermeidet dies am besten dadurch, daſs man das U-Rohr *b* genügend lang macht. (Man kann auch in die Schläuche *a* u. *c* noch je eine WOULF'sche Flasche einschalten, in welcher das etwa übertretende W. zurückgehalten wird.

Freiburg i. Br., 28/5. 1889.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

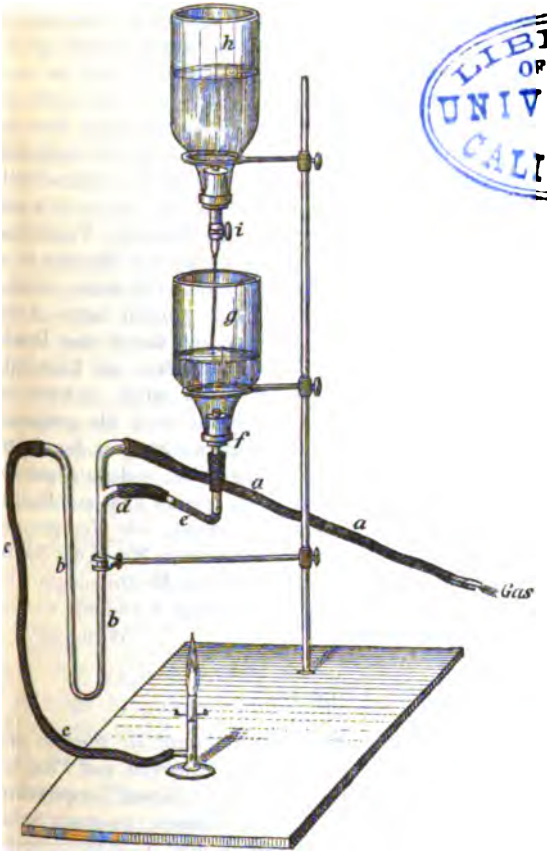


Fig. 23.

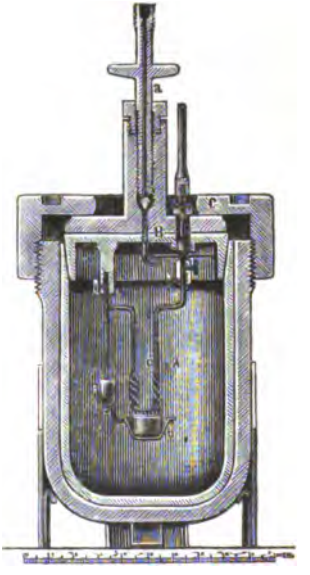


Fig. 24.

Augustus E. Dixon, *Ein verbesserter Apparat zum Gebrauch beim Trocknen von Verbrennungsröhren.* Vf. hat die überraschende Entdeckung gemacht, daſs, wenn man durch erwärmte Verbrennungsröhren, um sie zu trocknen, aus dem Gebläse Luft bläst, Staub in die Röhre gelangt, und daſs man dies verhindern kann, wenn

man ein Gefäfs mit Baumwolle zwischen Gebläse und Röhre einschaltet. (Ch 59. 308.) BODLÄNDER.

F. Stohmann, C. Kleber u. H. Langbein, *Über die Methode der Verbren organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke.* Die Vff. beschreiben a führlich Untersuchungsraum, Apparate und Verfahren, welches sie zu kalorimetrisch Unterss. benutzen. Der Untersuchungsraum kann fortwährend auf gleicher Tempera erhalten werden, im Winter durch teilweise Gasheizung mit Thermoregulator. D Kalorimetergefäfs ist ein Messingcylinder, in welchen die unten erwähnte BERTH LOT'sche Bombe eingesenkt werden kann, und ist mit einem durch Uhrwerk g triebenen Rührwerk von gelochten ringförmigen, auf und ab beweglichen Messi platten versehen. Das Thermometer gestattet eine Messung von 0,002°. Die BERTH LOT'sche Bombe (Fig. 24 S. 231), in welcher die Verbrennungen in Sauerstoff unter 24 A mosphären Druck ausgeführt werden, ist ein aus Gufsstahl gedrehter Tiegel (*A*) m starkem Platinfutter; der Deckel (*B*), in seinem unteren und inneren Teile aus Pla in dem oberen aus Gufsstahl bestehend, ist genau mit dem konischen Platinrand d den Tiegel eingeschliffen und kann durch die stählerne Überwurfsschraube (*c*) f auf den Tiegel gedrückt werden. In der Mitte des Deckels findet sich in eine Stahlcylinder die durchbohrte Ventilschraube (*a*), durch welche der Sauerstoff e gepumpt wird und welche beim Zudrehen mit ihrem unteren konischen Ende d Bombe luftdicht abschliefst. Im Innern der Bombe befindet sich das zur Aufnah der zu verbrennenden Substanz bestimmte Platinschälchen (*b*), mittels Platinschrau chen an einem am Deckel befestigten Platindrahte verstellbar. *c* und *c'* sind zw Poldrähte aus Platin, wovon der eine (*c*) mit der Bombe in leitender Verbindu steht, der andere (*c'*) aber isoliert durch den Deckel geht. Zu diesem Zwecke ist e mit einem durch Kautschuk isolierten eingeschliffenen Platinkonus verbunden, welch durch eine Schraube bis zum luftdichten Verschlufs angezogen werden kann. Die Vorrichtung dient, wenn die Bombe mit Substanz beschickt und durch eine Druck pumpe mit Sauerstoff gefüllt ist, zum Entzünden der Substanz, indem ein Eisendraht von bekannter Verbrennungswärme um die beiden Pole befestigt wird, welcher bei Beginn des Versuches durch Schliefsen des Stromes verbrennt und als glühendes Kügelchen auf die Substanz fällt. Den Wasserwert des Kalorimeters mit dem Rühr werk, sowie der Bombe haben die Vff. durch besondere Versuche, welche genau be schrieben werden, festgestellt. Der BERTHELOT'sche Apparat eignet sich zur Bestim mung des Wärmewertes der Körper vor jedem Aggregatzustand, die Verbrennung erfolgt momentan; der Temperaturausgleich erfolgt trotz der grossen Masse der Bombe in 3—4 Minuten. Für die Einzelheiten des Verfahrens bei diesen Bestimmungen und der Berechnung der Resultate mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (Jpr. **39**. 503—37. 21/6. [Mai.] Leipzig.) WISLICENUS.

Anorganische Chemie.

R. Harding Bremridge und **Brereton Baker,** *Verbrennung in feuchtem und trockenem Sauerstoff.* Es wurde das Verhalten von Kohle, Schwefel und Phosphor in Berührung mit feuchtem u. mit getrocknetem Sauerstoff bei höheren Temperaturen untersucht. Holzkohle wurde, um sie vom Wasserstoff zu befreien, in einem Strom von Chlor erhitzt und über P_2O_5 getrocknet, dann wurde sie mit in H_2SO_4 getrocknetem Sauerstoff und etwas P_2O_5 in eine Glasröhre eingeschmolzen und erhitzt, dabei schien eine Verbrennung nicht stattzufinden. Ein Vers., in dem ebenso behandelte Kohle mit feuchtem Sauerstoff in eine Glasröhre eingeschmolzen und dann erhitzt wurde, gab eine heftige Verbrennung der Kohle. Das Gas in der Röhre mit feuchtem Sauerstoff bestand aus 67,5% CO_2 und 32,4% CO, in der trockenen aus 22,4% CO_2, 20,8% CO und 56,7% O_2. Abgesehen von der durch diese Verss. bewiesenen Not-

wendigkeit der Ggw. von W. zum Zustandekommen der Verbrennung der Kohle, glauben Vff. aus dem vergleichsweise hohen Gehalt an CO in der trockenen Röhre bei dem grofsen Überschufs an Sauerstoff, den Schlufs ziehen zu müssen, dafs die Kohle sich mit dem Sauerstoff zuerst unter Bildung von CO vereinige, und dafs die weitere Oxydation von CO zu CO_2 durch das Fehlen von W. verhindert sei. Zur Bestätigung dieses Schlusses wurde Sauerstoff, der über P_2O_5 getrocknet war, durch eine Röhre geleitet, in der sich von Wasserstoff befreite, und durch einen Bunsenbrenner zur Rotglut erhitzte Zuckerkohle befand. Das Gas wurde dann untersucht, wobei sich ein Gehalt von 5% CO_2, 4% CO u. 54,9% O ergab. In einem ferneren Vers. war der Sauerstoff vorher zur vollständigeren Austrocknung sechs Tage über P_2O_5 aufbewahrt, und dann über Kohle, welche auf dem Gebläse zur hellen Rotglut erhitzt war, geleitet worden; die Zus. des aus der Glasröhre austretenden Gemisches war in diesem Falle 2,2% CO_2, 39,5% CO und 58,1% O. Es geht aus diesen Verss. hervor, dafs eine grofse Menge CO gebildet wird, selbst wenn der O im Überschufs vorhanden ist, und dafs die Menge des CO um so gröfser ist, je trockener das Gas ist. Dasselbe ist auch der Fall, wenn Kohle in einem Strome von O_2 auf eine Temperatur erhitzt wird, bei welcher trockenes CO_2 durch Kohle nicht zu CO reduziert wird. Das CO mufs demnach durch die direkte Vereinigung seiner Elemente entstehen und seine weitere Oxydation wird durch die Trockenheit des Gases verhindert (vgl. dagegen Broockmann **89**. I. 491).

Für den Schwefel wurde ebenfalls durch die Verss. bewiesen, dafs zu seiner völligen Verbrennung die Ggw. von W. nötig ist. Der Schwefel, der von H durch Destillation in einem Strome von Chlorschwefel befreit worden war, wurde mit trockenem Sauerstoff in einer Röhre erhitzt; dabei war keine Flammenerscheinung zu beobachten (wie sie beim Erhitzen mit feuchtem Sauerstoff explosionsartig auftrat), wohl aber die Bildung einer geringen Menge SO_2.

Für den Phosphor geht aus den Verss. hervor, dafs weder der amorphe noch der gewöhnliche in trockenem Sauerstoff brennen. Gewöhnlicher Phosphor zeigt bei keinem Druck, in trockenem Sauerstoff auch kein Leuchten; übrigens wird amorpher Phosphor nicht, wie bisher angenommen, bei 260—300°, sondern erst bei einer über 350° gelegenen Temperatur in glasigen verwandelt, u. in feuchtem Sauerstoff brennt amorpher Phosphor schon bei einer Temperatur von 260°, ohne in die glasige Modifikation übergegangen zu sein. (PTr. [3.] **987**. 958—60.) Bodländer.

W. A. Noyes, *Über das Atomgewicht des Sauerstoffs.* Vf. legt seinen Versuchen folgendes Prinzip zu Grunde: Zu einer gewogenen Menge Kupferoxyd, die sich in einem geeigneten Apparat befindet, läfst man Wasserstoff treten und kondensiert das gebildete W. in demselben Apparat, wodurch sich das Gewicht des zur Reduktion verwendeten H direkt und nach Oxydation des reduzierten Kupfers das von O : H ergiebt. Gef. Mittel 15,856 (± 0,0028). Jedoch sagt Vf., der seine Mitteilung selbst als vorläufige bezeichnet: „Ich neige zur Annahme, dafs die Verss. mit einer noch nicht aufgefun denen Fehlerquelle behaftet sind." (AmCh. **11**. Nr. 3; ChN. **59**. 244 bis 46. 24/5.) Friedheim.

Eugen v. Frey, *Der Kohlensäuregehalt der Luft in und bei Dorpat, bestimmt in den Monaten September 1888 bis Januar 1889.* Die Unterss. sind mit einer von J. Heimann (Diss. Dorpat 1888) modifizierten Pettenkofer'schen Methode, ausgeführt. Das Gesamtmittel der 556 Bestimmungen ergab 2,62 Vol. CO_2 in 10 000 Luft, wobei der Gehalt zwischen 3,36—1,89‰ schwankte. Die Mittel aller von Heimann (l. c.) und Feldt (Dissert. Dorpat 1887) ausgeführten Bestimmungen, die mit denjenigen des Vf's. zusammen 1534 Beobachtungen umfassen, ergaben einen mittleren Gehalt der Luft in Dorpat (am Domberge) von 2,66 Vol. CO_2 in 10 000. Der CO_2-Gehalt für die einzelnen Monate betrug:

Februar	1887	(37 Verss.)	2,81‰	August	1888	(179 Verss.)	2,83‰
März	„	(155 „)	2,79 „	Sept.	„	(196 „)	2,67 „
April	„	(126 „)	2,50 „	Oktober	„	(200 „)	2,56 „
Mai	„	(56 „)	2,57 „	Novemb.	„	(150 „)	2,72 „
Juni	1888	(83 „)	2,50 „	Dezember	„	(100 „)	2,50 „
Juli	„	(147 „)	2,61 „	Januar	1889	(84 „)	2,69 „

Ebenso wenig wie für die Monate ergiebt sich eine Gesetzmäfsigkeit für die Jahreszeiten. In den ersten drei Jahreszeiten (Frühling, Sommer, Herbst) betrug der CO_2-Gehalt 2,61, 2,66 und 2,61‰, im Winter 2,72‰. Während der Zeit von 12 bis 3 Uhr nachts und 3—6 Uhr morgens erreichte der CO_2-Gehalt seinen Höhepunkt, 2,80—2,81‰, gegenüber 2,55‰ morgens von 9—12 Uhr, und 2,66‰ von 9 bis 12 Uhr abends. Dem von HEIMANN aufgestellten Schlusse, dafs der CO_2-Gehalt dem Barometerstande direkt, der Temperatur und absoluten Feuchtigkeit umgekehrt proportional sei, kann Vf. nicht zustimmen. Sichere Schlüsse über die Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes von der Windrichtung konnte Vf. auch nicht ziehen und glaubt, dafs dieselben auch ohne jeden Einfluss seien. Dagegen sind die Ndd. von Einfluss: beim Eintritte von Nebel, Regen und Schnee war der CO_2-Gehalt gröfser, als sonst; wahrscheinlich hängen diese Befunde damit zusammen, dafs die kleinen Wasserpartikelchen einen Teil der CO_2 aus der Luft aufgenommen und mit zu Boden gerissen haben. (Diss. Dorpat 1889.) PROSKAUER.

P. Marguerite-Delacharlonny, *Über die Gegenwart von Natriumsulfat in der Atmosphäre u. den Ursprung der Salzstäubchen.* Nach PARMENTIER (**89.** II. 17) krystall. das Salz leicht an porösen Wänden aus und wird dann vom Winde fortgeführt. Vf. hat früher (**87.** 51) noch auf andere Thatsachen, welche die Gegenwart des Sulfats in der Luft erklären, hingewiesen, nämlich auf die Abgabe desselben oder auch anderer Salze beim Verdampfen der Lsgg. an der Luft. Hiernach wird jeder im Boden oder in Wässern gelöste Körper durch die Verdampfung der Lösung auch in kleinen Mengen in die Luft gelangen. (Cr. **108.** 1307. [24/6.*].) SACHSE.

Moritz Traube, *Zur Lehre von der Autoxydation (langsamen Verbrennung reduzierender Körper).* Gegen die vom Vf. aufgestellte Theorie, dafs die Oxydationen im Tierkörper durch Fermente bewirkt würden, welche ähnlich den Metallen der Platingruppe den indifferenten Sauerstoff auf die bradoxydablen (d. h. bei gewöhnlicher Temperatur gegen Sauerstoff indifferenten) Körper übertragen, hatte HOPPE-SEYLER die Ansicht verfochten, dafs die Oxydationen im Tierkörper vielmehr dadurch zu stande kämen, dafs sich in den Organen durch eine Art Fermentation Wasserstoff entwickele, und dafs dieser in statu nascendi im Stande sei, das Sauerstoffmolekül zu spalten, indem es sich mit dem einen Atom verbinde, das andere in Freiheit setze, welches nunmehr als freies Atom auch schwer oxydable Körper bei gewöhnlicher Temperatur verbrenne. Als Beweis für die Eigenschaft nascierenden Wasserstoffs, den Sauerstoff in Atome zu zerlegen, also zu aktivieren, hatte HOPPE-SEYLER die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Verbrennung unedler Metalle und von Palladiumwasserstoff und die Oxydation von Indigoschwefelsäure und von CO bei letzterem Vorgange angeführt.

Diese Ansichten HOPPE-SEYLER's sind schon aus dem Grunde falsch, weil nascierender Wasserstoff gar nicht im stande ist, Sauerstoff zu aktivieren. Die Bildung von H_2O_2 bei der langsamen Verbrennung, ist kein Beweis für die Ggw. aktiver Sauerstoffatome, da H_2O_2 überhaupt kein Oxydationsprod. des W. ist. Würde z. B. Zink, mit W. und Luft geschüttelt, aktive Sauerstoffatome freimachen, welche das W. zu H_2O_2 oxydieren, so müfsten solche freie Atome doch noch eher zugleich anwesende, ziemlich leicht oxydable Stoffe, wie Indigoschwefelsäure, NH_3, CO, Oxalsäure u. a. oxydieren; dies ist aber, wie Vf. in zahlreichen Verss. gezeigt hat (vergl.

B. **15**. 664; **16**. 128; **18**. 1886 und 1887), nicht der Fall; es gehen im Gegenteil in solchen Fällen neben der Bildung von H_2O_2 Reduktionsprozesse einher, wie sich denn beim Schütteln von Zink u. Luft mit Natriumnitratlsg., H_2O_2 u. Nitrit bildet. Daſs sich Wasserstoffsuperoxyd dabei bildet, ist kein Beweis für stattfindende Oxydationen, sondern dafür, daſs dieser Körper überhaupt kein Oxydationsprod. sein kann. Er entsteht, indem sich Wasserstoff mit einem Sauerstoffmolekül vereinigt, und seine Bildung bei langsamen Verbrennungen, z. B. des Zinks, findet nach dem Schema statt:

$$Zn + \begin{matrix}OHH\\OHH\end{matrix} + O_2 = Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2(O_2).$$

Durch diese Gleichung wird zugleich die vom Vf. und von anderer Seite (vergl. TRAUBE B. **18**. 1877, DIXON C. **82**. 748, BAKER C. **85**. 521) nachgewiesene Notwendigkeit des W. zum Zustandekommen von Verbrennungen erklärt. Das Wasserstoffsuperoxyd ist kein infolge sekundärer Nebenreaktion auftretender Körper, sondern ein notwendiges Zwischenprod. der langsamen Verbrennung, das man unter gewissen Versuchsbedingungen (vgl. **88**. 216) in den Mengen, die dieser Theorie entsprechen, gewinnen kann, das aber gewöhnlich in einem zweiten Prozeſs wieder vollständig zerstört wird, indem:

$$Zn + H_2(O_2) = Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

giebt.

Das Auftreten von H_2O_2 ist sonach kein Beweis für oxydierende Wirkungen nascierenden Wasserstoffs. Wirkliche Oxydationen, die bei Gelegenheit von langsamen Verbrennungen eintreten, sind nur die von BAUMANN (Z. **5**. 244) beobachtete Bildung von CO_2 aus CO bei der langsamen Verbrennung des Palladiumwasserstoffs, sowie die Entfärbung von Indigoschwefelsäure u. die Freimachung von Jod aus Jodkalium bei demselben Prozeſs. Diese Vorgänge dürfen aber nicht nach HOPPE-SEYLER's Annahmen erklärt werden, sondern durch die Ggw. von metallischem Palladium, welches, wie alle Metalle der Platingruppe, die Fähigkeit hat, den indifferenten Sauerstoff der Luft, und noch mehr den gebundenen Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd auf bradoxydable Körper zu übertragen. Primär bildet sich bei der langsamen Verbrennung des Palladiumwasserstoffs Wasserstoffsuperoxyd; dessen disponibler Sauerstoff wird durch das Palladium auf die Indigoschwefelsäure, das JK, das CO übertragen; daſs Palladium die Eigenschaft hat, den Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zu übertragen, hat Vf. durch zahlreiche Verss. (B. **15**. 2429. **16**. 127; vgl. KEISER C. **83**. 465) bewiesen, in denen ausgeglühtes, also von Wasserstoff freies Palladium mit Wasserstoffsuperoxyd und jenen Körpern zusammengebracht, die angegebenen Oxydationen bewirkte; ja auf das CO vermag ausgeglühtes Palladium sogar den indifferenten Sauerstoff der Luft oxydierend zu übertragen (B. **16**. 129). Daſs die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Oxydation des Palladiumwasserstoffs der primäre Prozeſs ist, u. daſs dabei keine aktiven Sauerstoffe ins Spiel treten, erkennt man am besten an dem Verhalten von Jodkalistärkelösung beim Schütteln mit Palladiumwasserstoff und Luft. Hierbei tritt zunächst keine Bläuung auf; gieſst man aber die Lsg. von dem Palladiumwasserstoff ab und versetzt sie mit Eisenvitriol, so tritt sofort Bläuung auf, ein Beweis der Existenz von Wasserstoffsuperoxyd. Allerdings tritt, wenn man längere Zeit die Jodzinkstärkelösung mit Luft und Palladiumwasserstoff schüttelt, Bläuung auf; daſs diese aber nur durch die vom Palladium bewirkte Sauerstoffübertragung von H_2O_2 auf das Jodkalium hervorgerufen wird, erkennt man daraus, daſs die noch ungebläute aber schon H_2O_2 enthaltende Lsg. vom Palladiumwasserstoff abgegossen u. mit ausgeglühtem Palladium versetzte sich schnell bläut. Fände die Bildung von H_2O_2 bei diesem Prozeſs durch eine Oxydation des W. vermittels freier Sauerstoffatome statt, so müſsten doch diese jedenfalls sofort die Jodkalistärkelsg. bläuen. Ein analoges Verhalten zeigen Indigoschwefelsäure u. die von

WURSTER (B. **14**. 3195) als Reagens auf aktiven Sauerstoff vorgeschlagenen Di- Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Die durch zahlreiche neue Versuche (über das Verhalten von Zinkamalgam Schwefelsäure gegen Oxalsäure u. CO, über die Bildung von H_2O_2 durch Einw. Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff bei Ggw. von W., über das Verhalten des Palladi wasserstoffs gegen Indigosulfosäure bei Ggw. von Luft, über das Verhalten des Pa diumwasserstoffs gegen NH_3 bei Ggw. von Sauerstoff) wiederholt belegten Ansich über die langsame Verbrennung und über die Natur des H_2O_2 hat Vf. nochm rekapituliert, um dieselben gegen irrige Deutungen und gegen grundlose Priorit ansprüche von anderen Seiten (vgl. HOPPE-SEYLER Z. **10**. 36 und RICHARZ C. 1193 und **88**. 885) zu schützen. (B. **22**. 1496—1514. Breslau 29/5.) BODLÄNDER.

Moritz Traube, *Berichtigung*. Die im vorstehenden Referat angeführten Priorit ansprüche von HOPPE-SEYLER, daſs er zuerst die Ansicht ausgesprochen habe, Wa stoffsuperoxyd sei ein Reduktionsprod. des indifferenten Sauerstoffs, stützen sich eine frühere Bemerkung HOPPE-SEYLER's (Z. **2**. 25), in denen derselbe allerdings äuſsert hat: „das Auftreten von H_2O_2 beim Schütteln von Zink oder Eisenpulver Luft u. W. kann kaum anders erklärt werden, als durch eine Reduktion des indi renten Sauerstoffs". Das, was HOPPE-SEYLER dabei aber unter Reduktion des Sa stoffmoleküls verstanden hat, hat mit dem vom Vf. mit diesem Ausdruck verbunde Begriff nur den Namen gemein. HOPPE-SEYLER verstand u. versteht unter Reduk nur die Entziehung eines Sauerstoffatoms aus dem Molekül, wodurch das andere und aktiv wird; Vf. bezeichnet mit Reduktion des Sauerstoffmoleküls Aufnahme Wasserstoff seitens des ungespalten bleibenden Moleküls. In Wirklichkeit stehen Ansichten des Vf.'s denen von HOPPE-SEYLER diametral gegenüber, und der vom Vf. gebrauchte Ausdruck Reduktion giebt, da er in ganz anderem Sinne gebra wurde als von HOPPE-SEYLER, dem letzteren kein Recht, die Priorität für des V Ansichten in Anspruch zu nehmen. — Damit fällt auch die gänzlich grundlose A nahme der HOPPE-SEYLER'schen Prioritätsansprüche durch RICHARZ (**87**. 1193 **88**. 885) in sich zusammen, u. Vf. weist die bei dieser Gelegenheit seitens RICHARZ gesprochenen Verdächtigungen scharf zurück. (B. **22**. 1515—17. Breslau 29/5.) BODL.

Moritz Traube, *Über die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd aus Überschwefel säure*. Zum Beweise der Ansicht, daſs Wasserstoffsuperoxyd aus Überschwefelsä dadurch entstehe, daſs letztere ein aktives Atom Sauerstoff abgebe, welches das W. H_2O_2 oxydiere, hatte RICHARZ (**88**. 884) geltend gemacht, daſs ja überhaupt Über schwefelsäure das stärkste Oxydans sei und Oxalsäure und CO zu CO_2 zu verbrenn vermöge, allerdings nur in einer Lsg. in 70%iger H_2SO_4. Vf. fand aber bei Vers in denen er zu einer solchen Lsg. Oxalsäure zufügte, daſs aus derselben auch nach 3 Stunden noch nicht CO_2 entwickelt werde, daſs vielmehr die Oxalsäure ihrer ganzen Menge nach in der Fl. wiedergefunden wurde, obwohl ungefähr $^2/_3$ des disponiblen Sauerstoffs der Überschwefelsäure während dieser Zeit in Wasserstoffsuperoxyd übergegangen waren. Wäre dieser Übergang erfolgt, indem die Überschwefelsäure aktive Sauerstoffatome abspaltete, die das W. oxydierten, so hätten diese Atome doch jedenfalls bei Ggw. der ziemlich leicht oxydierbaren Oxalsäure erst diese oxydieren müssen. Bei längerer Dauer des Vers. fand schwache CO_2-Entwickelung statt durch Einw. des Wasserstoffsuperoxyds auf die Oxalsäure.

Auch CO wird durch Überschwefelsäure in 70%iger H_2SO_4 gel., nicht oxydiert. Überhaupt ist der Körper kein so stark oxydierender wie RICHARZ annimmt, denn er entfärbt verd. Indigoschwefelsäure erst nach längerer Zeit, kann, in verd. H_2SO_4 gel., durch Papier filtriert werden, ohne disponiblen Sauerstoff abzugeben, läſst sich in neutraler Lsg. lange Zeit in A. aufbewahren, und oxydiert schwefelsaures Chromoxyd nicht zu Chromsäure. Wäre Überschwefelsäure ein starkes Oxydans, so müſste es H_2O_2, wie dies u. a. die Übermangansäure thut, oxydieren, nicht das W., welches

gegen alle bisher bekannten Oxydationsmittel indifferent ist. Dafs im Gegenteil aus Überschwefelsäure sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, ist der sicherste Beweis gegen die Natur der Überschwefelsäure als eines Oxydationsmittels. Der Übergang der Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd findet nicht durch Oxydation des W. statt, sondern dadurch, dafs unter gewissen Bedingungen das Sauerstoffmolekül, welches in der Verb. $SO_3(O_2)$ enthalten ist, seinen Platz gegen das Sauerstoffatom eines Moleküls W. tauscht:

$$SO_3(O_2) + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2(O_2).$$

Dafs die Überschwefelsäure, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd, ein Sauerstoffmolekül enthält, geht aus der Analogie ihrer Rkk. mit denen des letzteren Stoffes hervor. Platinmohr und Draht entwickelt katalytisch Sauerstoff; Indigoschwefelsäure wird durch die Überschwefelsäure nicht sofort entfärbt, sondern erst auf Zusatz eines Tropfens Eisenvitriollsg.; Blei- und Silberhyperoxyd werden durch die Überschwefelsäure unter Bildung von Blei-, bezw. Silbersulfat u. indifferenten Sauerstoff reduziert; dagegen reduziert die Überschwefelsäure nicht Übermangansäure. Ein Beweis endlich für die Analogie beider Körper ist der Umstand, dafs nicht nur aus Überschwefelsäure H_2O_2 entsteht, sondern auch umgekehrt aus H_2O_2 in konz. H_2SO_4 Überschwefelsäure. Der Überschwefelsäure mufs daher die Formel $SO_2(O_2)$ zugesprochen werden; aus der geringeren reduzierenden Wirkung des mit dem Sauerstoffmolekül verbundenen Radikals SO_2 gegenüber der des Wasserstoffs im H_2O_2, erklärt es sich, dafs nur das letztere, nicht aber die erstere, Übermangansäure u. Chromsäure zu reduzieren vermag.

Gegenüber der Ansicht des Vf.'s, dafs H_2O_2 eine Sauerstoffmolekülverbindung sei, verteidigt Richarz (**87**. 1193) mit Gründen, die der Helmholtz'schen Theorie der Elektrolyse entlehnt sind, die Struktur H—O—O—H. Diese Theorie führt aber konsequenter Weise zu dem Schlusse, dafs H_2O_2 an der Anode entsteht, was der Wirklichkeit nicht entspricht. Richarz sucht den Widerspruch durch die Annahme zu lösen, dafs W. als Nichtleiter von der Anode abgestofsen werde, und deshalb nicht an derselben oxydiert werden könne, dafs aber Schwefelsäure als Leiter von der Anode angezogen und an ihr zu Überschwefelsäure oxydiert werde; wäre diese Erklärung richtig, so müfste doch auch Bariumhydroxyd, welches ja ein Leiter ist, an der Anode zu Bariumsuperoxyd oxydiert werden. Dies geschieht, wie des Vf.'s Verss. ergaben, durchaus nicht, und dadurch ist zugleich ein weiterer Beweis geliefert, dafs dem H_2O_2 nicht die Konstitution $(OH)_2$ zukommen könne, da sonst die beiden Hydroxylgruppen, die bei der Elektrolyse der Bariumhydratlsg. an der Anode freigemacht werden, zu H_2O_2 sich umsetzen müfsten, welches mit überschüssigem Baryt als unl. Bariumsuperoxydhydrat ausfallen würde. Alleinige Erklärung für die Bildung und die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds und der Überschwefelsäure, liefert nur ihre Auffassung als Hohloxyde, d. h. Verbb. des ungeteilten Sauerstoff*moleküls*. (B. **22**. 1518—28. Breslau 29/5.) Bodländer.

Moritz Traube, *Über das Verhalten der Überschwefelsäure gegen Stickstoff und über die Verdampfung des Wasserstoffsuperoxydes*. Als Beweis für die stark oxydierenden Wirkungen der Überschwefelsäure hatte Richarz (W. **31**. 923; **87**. 1193) angeführt, dafs ihre Lsg. in 70%iger Schwefelsäure Stickstoff zu salpetriger Säure oxydieren, da über einer solchen Lsg. befindliche Papierstreifen, deren einer mit m-Phenylendiamin, der andere mit Naphtylamin- und Sulfenilsäure getränkt ist, entsprechend gefärbt werden. Vf. wiederholte diese Verss. und hing aufser diesen Papierstreifen noch solche mit Jodzinkstärke, neutral und mit Schwefelsäure angesäuert, mit Jodzinkstärke und Ferrosulfat, mit Titansäure und mit Naphtylamin über der Lsg. auf. Ebensolche Streifen befestigte er auch über Lsgg. von salpetriger Säure in 70%iger Schwefelsäure und über solche von Wasserstoffsuperoxyd in derselben Säure. Es zeigte sich, dafs die von Richarz beobachteten Färbungen nicht von salpetriger

Säure, sondern von Wasserstoffsuperoxyd herrührten, da Lsgg. von wenig Wa… stoffsuperoxyd in H_2SO_4 dieselben Rkk. gaben wie Lsgg. von Überschwefelsä… während die Rkk. der salpetrigen Säure ganz andere waren. Da Überschwefelsä… in 70%iger Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd bildet, so finden hierdurch die v… RICHARZ beobachteten Färbungen eine genügende und weit bessere Erklärung, … durch die schon an sich höchst unwahrscheinliche Bildung von salpetriger Säure … Stickstoff. Gleichzeitig wird hierdurch auch bewiesen, daſs Wasserstoffsuperoxyd sc… bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Die Verdampfung aus Lsgg. in k… H_2SO_4 ist eine reichlichere, als aus wss. Lsgg. (B. **22**. 1528—31. Breslau 29/5.) BODE.

Charles A. Cameron und **John Macallan**, *Untersuchungen über Selensä… und andere Selenverbindungen* (**89**. II. 18). *Eigenschaften der wasserfreien Sel… säure.* Dieselbe ist eine weiſse krystallinische M., die bei 58° zu einem farblosen … schmilzt. Die Fl. neigt zu Überschmelzung, sie kann unter Umrühren bis 5° ab… kühlt werden, bevor sie wieder krystallisiert; die Temperatur steigt dann bis 5… Eine unter 5° abgekühlte übersättigte Lsg. kann Monate lang aufbewahrt oder dur… Einwerfen eines Krystallfragments plötzlich zur Krystallisation gebracht werden. … reinem Zustande sind die Krystalle lange hexagonale Prismen, wenn Spuren v… Verunreinigungen vorhanden sind, anscheinend Pyramiden, erstere scheinen isomor… mit wasserfreier Schwefelsäure zu sein. Das Anhydrid verbindet sich unter Erwärmu… u. Kontraktion mit W., schwärzt organische Substanzen, wirkt auf dieselben wasserent… ziehend, so giebt es mit A : Äthylen, mit Glycerin : Akroleïn. Sie pergamentiert Filtri… papier, reagiert mit den Chloriden des Phosphors, löst SO_3, die sich beim Erkalt… unverändert ausscheidet, und löst sich in konz. und rauchender Schwefelsäure. Di… überschmolzene Säure hat die D. 2,6083, die krystallisierte in reinem Benzol die D. 2,950… *Darstellung und Eigenschaften des Monohydrats der Selensäure.* Wasserfr… Säure mit der berechneten Menge W. versetzt, giebt, auf —38° abgekühlt, eine weiſs… krystallinische M., die wiederholt umkrystalliert wird. F. 25°, neigt zu Überschmelzu… hat dann bei 15° die D. 2,3557, in festem Zustande in Benzol bestimmt, die D. 2,627… Beginnt bei 205° zu sieden giebt mit dem Steigen der Temperatur mehr Säure ab… während eine verdünntere Säure bis 205° nur W. abgiebt.

Die Existenz höherer Hydrate der Selensäure ist wahrscheinlich, obgleich es de… Vff. nicht gelang, $H_2SeO_4 + 2H_2O$ oder $+ 6H_2O$ zu erhalten. (ChN. **59**. 232—34. 17/5… FRIEDHEIM.

A. Cameron und **John Macallan**, *Untersuchungen über Selensäure und ande… Selenverbindungen.* Tabellen über D. und Gehalt der hochkonzentrierten Selensäu… (ChN. **59**. 258—60. 31/5.) FRIEDHEIM.

A. Cameron und **John Macallan**, *Über Selensäure und andere Selenverbi… dungen* (s. o.) *Einwirkung der Wärme auf Selensäure.* Bei 200° beginnt eine Zers. in … SeO_2, O und W., beim Destillieren im Vakuum bleibt stets ein Gemenge von H_2SeO_4 … und SeO_2 zurück, während verdünnte H_2SeO_4 gemengt mit SeO_2 überdestilliert. … Die bei gewöhnlichem Druck destillierende Säure ist stets sehr verdünnt. *Einwirkung … von Schwefel* auf Selensäure: In der Hitze bildet sich eine tiefblaue, sich mit W. … unter Abscheidung von S und Se zersetzende Fl. *Selen* giebt eine grüne, bei ge… wöhnlicher Temperatur sehr beständige, bei 75° sich unter teilweiser Reduktion zer… setzende Fl., wahrscheinlich eine neue Selenverbb. *Tellur* giebt eine purpurrote, bei … 10° verschwindende Färbung. Diese Verbb. entsprechen jedenfalls den entsprechen… den der Schwefelsäure. *Selensäureanhydrid*, läſst sich nicht durch Erhitzen der … Seleniate des Antimons, Wismuts und Platins, möglicherweise aber aus Selensäure … und P_2O_5 erhalten. *Selenoxychlorid* bildet sich beim Erhitzen von $2SeO_2$ mit $2NaCl$ … neben Na_2SeO_3. (ChN. **59**. 267—69. 7/6.) FRIEDHEIM.

B. Brauner, *Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz.* Vf. be…

richtet über seine Verss. zur Bestimmung des *Atomgewichts von Tellur* nach möglichst vielen verschiedenen Methoden. Im Ganzen wurden 11 angewandt, aber jede gab ein verschiedenes Resultat, welches zwischen 125—140 schwankte. Es gelang ihm mit grofsen Schwierigkeiten, eine Verb. darzustellen, welche reines Tellurtetrabromid zu sein schien, und durch sorgfältige Analyse wurde daraus der Wert Te = 127,64 (O = 16) abgeleitet. Diese Zahl widerspricht indefs der Stellung des Tellurs im periodischen System, und Vf. kommt daher zu dem Schlufs, dafs das, was man bisher als reines Te angesehen hat, fremde Elemente enthalten müsse. Indem er Lsgg. von Te systematisch der fraktionierten Fällung unterwarf, gelang es ihm in der That, verschiedene Substanzen zu erhalten, von denen die meisten neue Elemente waren. Eins derselben wird Austriacum (Austrium) genannt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies das Ditellurium (212), dessen wahrscheinliche Existenz MENDELEJEFF ausgesprochen hat. Wahres Tellurium ist noch nicht entdeckt und die Eigenschaften, sowie Atomgewicht desselben bleiben noch zu bestimmen. (ChN. **59**. 295. 21/6.)

SACHSSE.

P. T. Austen, *Über unterchlorige Säure in alkalischer Lösung.* Während unterchlorige Säure im allgemeinen leicht nach $2HOCl = 2HCl + O_2$ zerfällt, ist die Lsg. des Na-Salzes soweit beständig, dafs sie beim Kochen keinen Sauerstoff entwickelt; dies tritt sofort ein, wenn ein CO_2-Strom durch die heifse Lsg. geleitet wird. In der Kälte macht CO_2 wohl HClO frei, aber es tritt keine Zers. ein. Fällt man Calciumhypochlorit mit $NaHCO_3$, so entsteht nicht NaOCl, sondern unterchlorige Säure und neutrales kohlensaures Natrium, da NaOCl u. $NaHCO_3$ sich zu diesen Prodd. umsetzen.

$$Ca(OCl)_2 + NaHCO_3 = CaCO_3 + NaOCl + HOCl,$$
$$NaOCl + NaHCO_3 = HOCl + Na_2CO_3, \text{ also:}$$
$$Ca(OCl)_2 + 2NaHCO_3 = CaCO_3 + 2HOCl + Na_2CO_3.$$

Beim Erhitzen der Lsg. von HOCl in Na_2CO_3 tritt CO_2-Entw. ein, weil dann HOCl in O und HCl zerfällt. (AmCh. **11**. 80—82. Febr.)

WAGNER.

G. A. Le Roy, *Neue Darstellungsmethode der alkalischen Nitrite.* Dieselbe beruht auf der Einw. von Bariumsulfid auf Kaliumnitrat: $BaS + 2(KNO_3) = 2(KNO_2) + BaSO_2$. Das in feines Pulver verwandelte Sulfid wird innig mit dem Nitrat gemischt und unter fortwährendem Umrühren in einer eisernen Schale auf Dunkelrotglut erhitzt. Die Rk. erfolgt unter Erglühen. Die entstandene Salzmasse wird mit W. ausgelaugt. Die Gegenwart gröfserer Mengen Bariumsulfat in dem angewandten Sulfid mäfsigt die Rk., indem sie die zu plötzliche Zers. des Nitrats verhindert. (Cr. **108**. 1251. [17/6.*])

SACHSSE.

Berthelot, *Über die Bildungswärme der Hyponitrite.* Die Zers. der untersalpetrigen Säure durch Brom nach der Gleichung:

$$N_2O_2.H_2O_2 + 8Br + 8HO = 2(NO_2.HO) + 8HBr \text{ entwickelt } + 45{,}63 \text{ Cal.}$$

Die Bildung des unlösl. Kalksalzes mufs + 31,6 Cal. entwickeln. Ebenso entwickelt die Bild. des unl. Strontiumsalzes +21,6 Cal. Für die Bildung der untersalpetrigen Säure aus den Elementen hat man:

$$N_2 \text{ Gas} + O_2 \text{ Gas} + H_2O_2 + W. = N_2O_2.H_2O_2 \text{ gelöst} \quad \ldots\ldots -57{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Bild. ist also mit einer beträchtlichen Wärmeabsorption verbunden. Zwischen dieser Absorption und der dem Stickstoffmonoxyd entsprechenden Zahl

$$N_2 + O_2 = N_2O_2 \text{ Gas} \quad \ldots\ldots\ldots -26{,}6 \text{ Cal.}$$

ist der Abstand zu grofs, um durch die Verb. des Gases mit einem Alkali kompensiert zu werden. Es erklärt sich daraus, warum das Stickstoffoxydul nicht, wie z. B. die CO_2 von den Alkalien absorbiert wird, um sich in die entsprechende Säure zu verwandeln, und warum die Hyponitrite im Gegenteil so leicht Stickoxyd unter Zers. entwickeln. (Cr. **108**. 1286—88. [24/6*.].)

SACHSSE.

Maquenne, *Untersuchungen über die Hyponitrite.* Die untersalpetrige Säure bis jetzt nur durch ihr von DIVERS (**71**. 460) dargestelltes Silbersalz und durch ein von ZORN (**77**. 593) beschriebene Verbb. bekannt. Vf. hat nun gefunden, daſs Ca- und Sr-Hyponitrit sehr beständig sind und sich leicht darstellen lassen. *Calciumhyponitrit*, $N_2O_2Ca + 4H_2O$, erhält man durch Zers. des rohen Silbernitrits durch $CaCl_2$ bei Ggw. von etwas Salpetersäure. Das Salz fällt auf Zusatz von NH_3 aus der filtrierten Fl. als krystallinisches Pulver, welches an den Glaswänden fest anhaftet und in W. fast unl., in verd. Säuren ll. ist. Das *Strontiumhyponitrit* erhält man wie das vorige, es bildet kleine Krystalle von der Formel $N_2O_2Sr + 5H_2O$. Ein *Calciumacetohyponitrit*, $N_2O_2Ca + (C_2H_3O_2)_2Ca + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O$, erhält man, wenn man kleine Portionen Calciumhyponitrit in ungefähr 30% ige Essigsäure bringt, bis das Salz aufhört, sich zu lösen. Nach einigen Augenblicken setzt sich das Doppelsalz in feinen, weiſsen, in W. l. Nadeln ab, welche schwach sauer reagieren. Ganz ähnlich dem vorigen ist das *Strontiumacetohyponitrit* $N_2O_2Sr + (C_2H_3O_2)_2Sr + 2C_2H_4O_2 + 3H_2O$, während das entsprechende Bariumsalz, $N_2O_2Ba + (C_2H_3O_2)_2Ba + 2C_2H_4O_2 + 3H_2O$, weniger leicht zu erhalten und unbeständiger ist. Die Formel der untersalpetrigen Säure ist wahrscheinlich $N_2O_2H_2$. (Cr. **108**. 1303—6. [24/6*.].) SACHSE.

R. Engel, *Über die Chlorhydrate von Metallchloriden.* Die Anzahl der bekannten Chlorhydrate ist beträchtlich. Folgende Zusammenstellung giebt ihre Formeln:

$(SbCl_3)_2.HCl.2H_2O$	$CuCl_2.HCl.3H_2O$	$AuCl_3.HCl.4H_2O$
$(SbCl_5).5HCl.11H_2O$	$CuCl_2.2HCl.5H_2O$	$PtCl_4.2HCl.6H_2O$
$(BiCl_3)_2.HCl.3H_2O$	$CdCl_2.2HCl.7H_2O$	$SnCl_4.2HCl.6H_2O$
$(ZnCl_2)_2.HCl.2H_2O$	$Fe_2Cl_6.2HCl.4H_2O$	$SnCl_2.HCl.3H_2O$.
$(ZnCl_2)_2.2HCl.4H_2O$		

Alle bekannten Chlorhydrate sind wasserhaltig. Die geringste Menge W. ist 2 Mol. auf 1 Mol. HCl. Hieraus läſst sich schlieſsen, daſs die HCl sich in den Chlorhydraten als $HCl + 2H_2O$ im Hydratzustande vorfindet, welche entweder mit dem wasserfreien Chlorid oder mit dem Hydrat des Chlorids verbunden ist. Das angenommene Hydrat $HCl + 2H_2O$ besteht im krystallisierten Zustande, wie nachgewiesen durch PIERRE und PUCHOT weiſs. Unterstützt wird ferner die Annahme eines solchen Hydrates, $HCl + 2H_2O$ in den Chlorhydraten durch folgende Betrachtungen: Das Antimontrichlorid bildet bei keiner Temperatur eine krystallisierte Verb. mit W., trotzdem krystallisiert das Chlorhydrat des Antimons mit W., wobei Säure und W. in dem Verhältnisse $2H_2O : HCl$ sind. Das Chlorhydrat des Zinks, $(ZnCl_2)_2.HCl.2H_2O$, zers. sich teilweise bei etwas höherer Temperatur in wasserfreies Chlorid und in HCl und W. Trotz seiner Gier nach W. verhindert es also dessen Weggang mit der Salzsäure nicht. Die Zers. des Zinkchlorhydrates und die Bild. des Anhydrids findet selbst in der Kälte unter dem Einflusse einer gesättigten Zinkchloridlsg. statt.

Von den dreizehn oben angeführten Chlorhydraten können vier als Verbb. von einem oder mehreren Molekülen $(HCl + 2H_2O)$ mit wasserfreien Chloriden angesehen werden:

$SbCl_3.(HCl + 2H_2O)$	$(ZnCl_2)_2.2(HCl + 2H_2O)$
$(ZnCl_2)_2.(HCl + 2H_2O)$	$Fe_2Cl_6.2(HCl + 2H_2O)$.

Sieben lassen sich betrachten als Verbb. von $HCl + 2H_2O$ mit einem Hydrate des Chlorides:

$(SbCl_5H_2O)5.(HCl + 2H_2O)$	$(SnCl_4.2H_2O).2(HCl + 2H_2O)$
$(CuCl_2H_2O)\ (HCl + 2H_2O)$	$(SnCl_2H_2O)(HCl + 2H_2O)$
$(CuCl_2H_2O).2(HCl + 2H_2O)$	$(PtCl_4.2H_2O).2(HCl + 2H_2O)$
$AuCl_3.2H_2O)(HCl + 2H_2O)$.	

Die in diesen Formeln angenommenen Metallchloridhydrate sind bekannt. Endlich giebt es noch zwei Metallchloridchlorhydrate, welche mehr W. enthalten, als nach $HCl + 2H_2O$ möglich, von denen man aber auch die entsprechenden Hydrate nicht kennt. Es sind dies $(BiCl_3)_2HCl.3H_2O$ und $CdCl_2.2HCl.7H_2O$. Ersteres könnte man $(BiCl_3)_2H_2O(HCl + 2H_2O)$ formulieren, doch ist das Hydrat nicht bekannt, da $BiCl_3$ wasserfrei krystallisiert. Im letzteren müfste man $CdCl_2.3H_2O$ annehmen, während doch $CdCl_2$ nur mit 2 Mol. W. krystallisiert. Möglicherweise sind die Formeln dieser beiden Chlorhydrate $(BiCl_3)_2.HCl + 2H_2O$ und $CdCl_2.2H_2O.2(HCl + 2H_2O)$ zu schreiben.

Die Chlorhydrate des Quecksilberchlorides bilden ebenfalls Ausnahmen und lassen sich auf so einfache Formeln nicht zurückführen. Es sind nach Ditte folgende bekannt:

$HgCl_2.2HCl.7H_2O$ $(HgCl_2)_2.HCl.6H_2O$ $(HgCl_2)_3HCl.5H_2O$
$(HgCl_2)_3.4HCl.14H_2O$ $(HgCl_2)_2.HCl.4{,}5H_2O$ $(HgCl_2)_3HClH,xH_2O$.

Kein Chlorhydrat eines Chlorids ist unl. Sie sind löslicher als die entsprechenden Chloride. Nur das Chlorhydrat des Kupferchlorides bildet eine Ausnahme. (BPar. [3.] 1. 695—99. 5/6.) Sachsse.

J. B. Baille und **C. Féry**, *Über Aluminiumamalgam und seine Anwendung in der Thermochemie.* Das von einem der Vf. 1875 zuerst beobachtete Aluminiumamalgam bildet sich aus den Elementen direkt unter folgenden Bedingungen: 1. Je höher die Temperatur, desto mehr Amalgam wird aus Quecksilber- u. Aluminiumschnitzeln gebildet: bei 100° tritt kaum, beim Kochen starke Vereinigung ein. 2. Quecksilberdampf greift das Metall nicht an. 3. Die zuerst mit der Dauer des Versuchs wachsende Einw. des sd. Quecksilbers scheint nach 2 Stunden ihr Maximum zu erreichen. 4. Die Bildung ist unabhängig vom Druck, und 5. die gelöste Menge des Aluminiums ist proportional der Menge des Lösungsmittels und unabhängig von der in Berührung kommenden Oberfläche.

Über die Eigenschaften des Amalgams wird mitgeteilt, dafs es sich in einem Überschufs von Hg gelöst, beim Abkühlen auf der Oberfläche als Krystallbrei ausscheidet. Wird dieser in einem indifferenten Gase erhitzt, so hinterbleiben dendritenartige Krystalle von Aluminium. Die Zus. entspricht annähernd der Formel Hg_2Al_2. Aluminiumamalgam zers. bei gewöhnlicher Temperatur das W. und bedeckt sich mit Blasen von Wasserstoff, hat also reduzierende Eigenschaften. Säuren (auch HNO_3, die das reine Metall nicht angreift) lösen das Amalgam vollständig. Kalilauge greift lebhaft an unter Entw. von Wasserstoff. Beim Mischen von Antimonamalgam mit Aluminiumamalgam wird das Antimon in glänzenden Krystallen an der Oberfläche ausgeschieden, darauf oxydiert sich das Aluminium, so dafs das Quecksilber fast rein zurückbleibt. Beim Vermischen von Blei- und Aluminiumamalgam wird zuerst das Aluminium ausgeschieden, in gleicher Weise wie dies durch Blei bei einer geschmolzenen Aluminiumlegierung geschieht. Die Vff. haben nun mit Aluminiumamalgam die Oxydationswärme des Aluminiums bestimmt. Bezüglich der angewendeten Methoden und der Berechnung mufs auf das Original verwiesen werden. (An. [6.] **17**. 246—56.) Friedh.

A. Vosmaer, *Bequeme Darstellung von Chromchlorid.* Ferrochrom mit 21% Chrom wird im Chlorstrom erhitzt: das Manganchlorür ist schwerer, das Eisenchlorid leichter flüchtig als das gebildete Chromchlorid, wodurch sich letzteres leicht rein erhalten läfst. Ferrowolfram giebt $WOCl_4$ und WO_2Cl_2. (ZA. **28**. 324. Gellivara in Schweden.) Friedheim.

Arthur M. Comey und **C. Loring Jackson**, *Über Natriumzinkate.* Zinkoxyd wurde in konz. wss. Natronlsg. durch Erhitzen bei Ausschlufs der Kohlensäure der Luft gel. Die abgekühlte Lsg. wurde mit dem zwei- bis dreifachen Volum A. versetzt, wobei sich zwei Schichten bildeten (vgl. Traube und Neuberg **37**. 1426). Die

obere mehr A. enthaltende Schicht wurde abgehoben, die wss. wurde wieder mit A. versetzt, und diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis die untere Schicht bald nach Entfernung des A. zu einer Krystallm. erstarrte, was gewöhnlich nach 3—4maliger Extraktion erfolgte. Aus den gesammelten alkoh. Fll. schieden sich beim Stehen in verschlossenen Gefäßen nach einigen Tagen an den Wandungen weiße Krystalle ab, deren Menge bei längerem Stehen zunahm. Da sowohl die aus der wssr. Fl. als auch die aus der alkoh. sich abscheidenden Krystalle durch W. u. durch A. zers. wurden, so erfolgte die Reinigung für die Analysen nur durch Abpressen zwischen Filtrierpapier. Die aus der wssr. Lsg. sich abscheidenden Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die unter sich gut übereinstimmten u. zu der Formel führten $Zn_2O_2Na_4H_2$, $17H_2O$. Von dem W. wurden 12 Moleküle bei 100° abgegeben, 5 Mol. erst bei 240°, das Konstitutionsw. konnte nur durch Glühen mit Chromoxyd in einem Strome trockenen Sauerstoffs entfernt werden. Die Substanz bildet eine weiße, bei etwa 70° schm. M., sie wird durch W. in ZnO und NaOH zerlegt; auch A. entzieht ihr allmählich die Hauptmenge des NaOH. In einer Mischung von A. und W. bei Ggw. eines Überschusses von NaOH ist die Verb. beständig, in Ä. ist sie unl. und absorbiert an der Luft schnell CO_2.

Die aus der alkoh. Fl. sich abscheidenden Krystalle hatten die Zus. $(ZnO_2NaH)_2$, $7H_2O$; die Verb. enthielt, wie eine Verbrennung der Substanz ergab, keinen A., sie scheidet sich aus einer Lsg. in verd. A., die einen Überschuß von NaOH enthält in Form von weißen, oft über 1 cm langen Krystallen, die sich zu runden Büscheln vereinigen, aus. Der Körper wird durch A. und W. zers., schm. auch bei 300° noch nicht, absorbiert CO_2 aus der Luft, aber weniger heftig, als die l. schm. Verb., und verliert den letzten Rest des Krystallw. erst bei 200 g.

Versuche, die entsprechenden Kaliumverbb. darzustellen, mißlangen, weil bei Behandlung der Lsg. von ZnO in Kali mit A. nur eine amorphe M. ausgeschieden wurde, die nicht näher unters. werden konnte. Aus einer ammoniakalischen Lsg. von ZnO wurden zwar durch A. Krystalle ausgeschieden, doch ergab deren Analyse keine konstanten Zahlen. Versuche, durch Einw. von Kobaltsalzen auf das Natriumzinkat RINMANN's Grün darzustellen, mißlangen. Durch Kochen von Magnesia mit konz. Natronlsg. wurden nur Krystalle von Natronhydrat der Formel $(NaOH)_2 4H_2O$ erhalten. (AmCh. **11**. 145—54, Harvard College.) BODLÄNDER.

Geo. H. Williams u. **Wm. M. Burton**, *Über die Krystallform des metallischen Zinks.* Krystalle, die zu Messungen geeignet waren, wurden erhalten, als Zink im leergepumpten Glasrohr an verschiedenen Stellen ungleichmäßig bis nahe zum F. des Metalls erhitzt wurde. Es schieden sich nach mehrstündiger Erhitzung auf der oberen Wand der Röhre drei Arten von Krystallgruppen ab. Die ersten bestanden aus Polyëdern, die von einer großen Anzahl glänzender Flächen begrenzt waren. Diese Flächen hatten zum Teil pentagonale Form und konnten leicht zu der Annahme führen, daß die Krystalle Pentagondodekaëder seien; es stellte sich aber bald heraus, daß diese Körper keine einfachen Individuen, sondern Aggregate zahlreicher, regellos mit einander verwachsener Krystalle seien. Andere Gruppen von Krystallen hatten tonnenförmige Gestalt; die Basis war gut ausgebildet und von hexagonaler Form, aber die Seitenflächen waren gewölbt und gaben einen kontinuierlichen Schimmer im Goniometer; den stärksten Reflex gaben diese Formen bei einer Drehung von etwa 57° gegen die Basis, also bei der Stellung der Grundpyramide. Für Messungen geeignet waren nur einzelne dünne Krystalle von tafelförmiger Gestalt; doch bestehen auch diese aus zahlreichen Individuen, die mit der Basis verwachsen sind. Die Basis ist eine sechsseitige Fläche, deren Winkel genau 120° betragen. Von den Seitenflächen gab die Pyramide, welche mit der Basis einen Winkel von im Mittel 122° 33′ 24″ einschließt, die schärfsten Reflexe, und diese wurden zur Grundform genommen, woraus sich das Axenverhältnis $a : c = 1{,}3564\,25$ ergiebt. Ferner wurden noch ge-

messen $^4/_7$ P 138° 24′, $^3/_5$ P 133° 27′, $^2/_3$ P 113° 19′, 6 P 96° 18′ ∞ 90° 05′, $^5/_2$ P 104° 10′, $^3/_2$ P 103° 19′, 4 P 100° 56′, $^{12}/_3$ P 98° 42′. Eine rhomboëdrische Ausbildung konnte weder an der Hauptpyramide, noch an den meisten anderen Pyramiden erkannt werden; nur die beiden spitzen Pyramiden $^3/_2$ P und 6 P treten in zwei benachbarten Zonen nur an entgegengesetzten Seiten und auf derselben Seite alternierend auf. Daraus läfst sich auf rhomboëdrische Hemiedrie schliefsen. Die Kohäsionserscheinungen gaben keinen sicheren Anhalt über diesen Punkt. Die Krystalle haben sehr deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Dafs Isomorphie mit den übrigen rhomboëdrischen Elementen vorliegt, folgt aus den Axenverhältnissen: Arsenik 1 : 1,4025, Antimon 1 : 1,3236, Wismut 1 : 1,3035, Tellur 1 : 1,3298. (AmCh. **11**. 219—27.)

BODLÄNDER.

J. H. Gladstone und **Walter Hibbert**, *Das Atomgewicht des Zinks*. Vff. haben beobachtet, dafs bei Verwendung von amalgamiertem Zink als Anode in einem Zinksulfatvoltameter das aufgelöste Metall frei von Verunreinigungen ist. Sie schreiben dies dem elektrochemischen Verhältnis zwischen Zink und seinen gewöhnlichen Verunreinigungen zu, welche weniger schnell angegriffen werden, als das mehr elektropositive Metall. Vff. versuchten daher das Atomgewicht des Zinks nach dem FARADAY'schen elektrolytischen Gesetz zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Kupfer-, Silber- und Zinkvoltametern aufgestellt, und man verglich die Menge des aufgelösten Zinks mit der Menge des abgesetzten Silbers u. Kupfers. Das mittlere Verhältnis zwischen den Äquivalenten von Silber und Zink ist hiernach 3,298 ± 0,0008. Setzt man das Silber zu 107,93, so wird Zink 65,44, oder, wenn Silber 107,66 ist, wird Zink 65,29. Das Kupfersulfatvoltameter ist wegen der lösenden Wirkung der Lsg. auf Cu nicht so genau wie das Silbervoltameter. Hält man aber den Strom in gewissen Grenzen, so kann man diese Einw. sehr klein machen. Jedoch ist das von dem Vers. gegebene Verhältnis Zn : Cu = 1,0322 wahrscheinlich höher als in Wirklichkeit, auch besteht bezüglich des Atomgewichts des Cu eine Unsicherheit. Benutzt man aber SHAW's Wert 63,33 für Cu, so erhält man 65,37 als Atomgewicht für Zink. Beide Bestimmungen geben 65,3 als den wahrscheinlichsten Wert für Zink. (LChS. [4/6.*]; ChN. **50**. 297. 21/6.)

SACHSSE.

H. N. Morse und **J. White jr.**, *Die Dissociation der Oxyde des Zinks und Kadmiums in den Dämpfen ihrer Metalle*. DEVILLE und TROOST hatten gefunden, dafs Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinksulfid und Kadmiumsulfid, welche an sich nicht flüchtig sind, sublimieren, wenn sie in einem Strom von Wasserstoff erhitzt werden. Eine solche Sublimation findet nicht statt, wenn die Sulfide in einem Strom von SH_2 erhitzt werden. DEVILLE und TROOST erklärten diese Erscheinung durch die Annahme, dafs der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff beziehungsweise Schwefel zu W. und SH_2 verbindet, und dafs in einem anderen Teil der Röhre das Metall wieder W. und SH_2 unter Bildung von Oxyd und Sulfid zersetze. Dagegen wenden Vff. ein, dafs unter den Versuchsbedingungen in den verschiedenen Teilen der Röhren kein so grofser Temperaturunterschied geherrscht haben könne, dafs dadurch der Affinitätswechsel erklärt werden könnte; ferner zersetzt sich der SH_2 schon bei 400°, und es ist also nicht wahrscheinlich, dafs er bei den Verss. sich habe bilden können. Vff. nehmen an, dafs bei diesen Verss. eine Art katalytische Massenwirkung zur Erklärung herangezogen werden müsse. Wenn zwei Substanzen, von denen die eine eine chemische Verb., die andere ein Körper ist, der auf einen der Komponenten der Verb. eine Affinität ausübt, zusammengebracht werden, so mufs die Festigkeit der Verb. gelockert werden, sodafs sie bei niedrigen Temperaturen dissociiert als in Abwesenheit des die Affinität ausübenden Körpers. Es sind dabei die drei Fälle möglich:

1. $AB + A = A + A + B$
2. $AB + B = A + B + B$
3. $AB + C = A + B + C$.

Nach den ersten beiden Gleichungen müfste sich z. B. Zinkoxyd oder Zinksu in Ggw. von metallischem Zink leichter dissociieren, als für sich, weil das üb schüssige Zink auf den O, beziehungsweise den S eine Anziehung ausübt, die Festigkeit der Verb. lockert. Nach der dritten Gleichung kann die Wirkung, Verb. zu lockern, auch von einem dritten in derselben nicht enthaltenen, aber einen anderen Komponenten eine Anziehung austübenden Körper selbst unter solch Bedingungen ausgeübt werden, unter denen der dritte Körper sich mit keinem Komponenten vereinigen kann. Wasserstoff kann die Festigkeit der Verb. ZnS du seine Anziehung zum S lockern, wiewohl es sich mit letzterem bei der herrschend Temperatur nicht zu SH_2 einigen kann. Der letztere Fall war der in den Versu Deville und Troost eingetretene. Die dissoziierten Verbb. hatten sich in ein anderen Teil der Röhre, in welchem die Temperatur eine niedrige war oder Was stoff fehlte, wieder vereinigt. Um die Möglichkeit der ersten beiden Gleichungen beweisen, haben Vff. die Dissociation im Zinkoxyd und Kadmiumoxyd in Ggw. v metallischem Zink, bezw. Kadmium untersucht. Sie fanden, dafs im Vakuum we Zinkoxyd noch Kadmiumoxyd für sich bei Temperaturen unter 1400° zerlegt Wurden sie aber in einer leergepumpten Glasröhre mit metallischem Zink, be Kadmium erhitzt, so fand eine Sublimation der Oxyde statt, und es konnte du Auffangen von metallischem Sauerstoff nachgewiesen werden, dafs diese Sublimati eine volle Dissociation war. Wurden die Stellen der Röhren, in denen sich die Oxy mit den Metallen niedergeschlagen hatten, stärker erhitzt, so erfolgte erneute V flüchtigung des Beschlages und Niederschlagen von einer kühlen Stelle, begleitet v Sauerstoffentwickelung. In einem Falle waren von 18 g Zinkoxyd, die mit 35 g Z erhitzt worden waren, 8 g durch Sublimation fortbewegt wurden, wobei sich 11 c Sauerstoff entwickelt hatten. Die Vff. beabsichtigen noch weitere Fälle, die un ihre Annahme fallen, zu prüfen. (AmCh. **11**. 258—63; Johns Hopkins Univ. Apri Bodländer.

L. Bourgeois, *Über die Darstellung krystallisierter Orthosilikate von Kobalt u Nickel.* In einem Perrot'schen Ofen erhitzt man während einiger Stunden bis zu lebhaften Rotglut ein inniges Gemisch des Metalloxydes mit dem entsprechenden Chlorür und einem grofsen Überschufs amorpher SiO_2, digeriert das Prod. mit einer konz. alk. Lauge, um die überschüssige SiO_2 zu entfernen, und behält einen aus dem betreffenden Metallsilikate bestehenden krystallinischen Rückstand. Das auf diese Weise erhaltene *Orthosilikat des Kobalts* bildet ein schön violettes, mit Säuren leicht gelatinierendes Pulver, dessen D. = 4,63, opt. Verhalten dem Olivin gleicht, u. dessen Zus. ist: CoO = 71,6; SiO_2 = 28,0 gegenüber berechnet nach der Formel: Co_2SiO_4 = 71,43 und 28,57. Das Nickelsilikat stellt ein gelbgrünes Pulver von der D. = 4,55 dar, dessen mikr. Kryställchen durchaus dem Olivin ähnlich, nur etwas tiefer gefärbt sind. Die Zus. stimmt gleichfalls genau mit der Formel überein. Durch Säuren leicht zersetzbar. Ebenso gelang die Darst. des Kadmiumsilikates, nicht aber jene des Cer, Didym, Lathan, Uran. Obige Silikate würden in der Zus. den Fayalitschlacken entsprechen. (Cr. **108**. 1077—78. [3/6.*].) Sauer.

J. W. Mallet, *Revision des Atomgewichts des Goldes.* Bericht über einen vor der Royal Society gehaltenen Vortrag: Der Vf. bestimmt dasselbe nach den verschiedensten Methoden und findet als wahrscheinlichsten Wert 196,762. (ChN. **59**. 243. 24/5.) Friedheim.

E. H. Keiser, *Über die Wiederbestimmung des Atomgewichtes von Palladium.* Palladiumblech wurde in Königswasser gel. und die Lsg. wurde zur Trockene eingedampft; das Chlorpalladium wurde in verd. HCl gel. und die Lsg. filtriert; dann wurde NH_3 zugefügt, bis der zuerst gebildete Nd. wieder gel. war, und es wurde filtriert, wodurch jede Spur von Eisenhydroxyd entfernt wurde; nun wurde das Filtrat mit HCl-Gas gesättigt, wobei das Palladium in Form der Verb. $Pd(NH_3Cl)_2$ als gelbe

krystallinische in W. und Säuren unl., in verd. NH_3 ll. Verb. ausfiel. Die Fällung wurde in verd. NH_3 wieder gel. und die Lsg. wurde filtriert; hierdurch hätte etwa vorhandenes Rhodium ausgeschieden werden müssen, da das Rhodiumdiammoniumchlorid in verd. NH_3 unl. ist. Das Filtrat wurde mit HCl gesättigt und die nunmehr ausfallende Verb. wurde mit W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Die Analyse erfolgte, indem bestimmte Mengen im Platinschiffchen in einem Strome von Wasserstoff geglüht und, nachdem die Temperatur unter Rotglut gesunken war, in einem Strome trockener Luft abgekühlt wurden; aus der Wägung des schwammförmig zurückbleibenden Palladiums, bezw. dem Gewichtsverlust gegen die ursprünglich angewandte Substanzmenge ergab sich das Atomgewicht des Palladiums. 11 Bestimmungen ergaben unter der Annahme H = 1, N = 14,01, Cl = 35,37 für Pd den Mittelwert 106,352, als Maximum 106,459, im Minimum 106,292; bei O = 16 ist Pd = 106,62. Vf. wird mit Hilfe anderer Palladiumverbb. noch weitere Unterss. über das Atomgewicht des Pd machen. (ChN. **59**. 262—63; Franklin Inst. April 31/4.)

Bodländer.

H. Beketoff, *Über die Verbindungsenergie des Rubidiums.* 1. *Darstellung des Metalls.* Um seine Studien über die Verbindungsenergie der Alkalimetalle fortzusetzen, benötigte Vf. gröfserer Mengen Rubidiums. Er findet, dafs nach der Gleichung $4KOH + Al_2 = K_2O.Al_2O_3 + K_2 + H_4$ sich leicht bei verhältnismäfsig niederer Temperatur in Glasgefäfsen und in einer Wasserstoffatmosphäre reines Kalium gewinnen läfst, und dafs dieselbe Methode sich mit Vorteil zur Darst. gröfserer Mengen Rubidiums verwerten läfst. Aus Rubidiumsulfat durch Ätzbaryt gewonnenes Rubidiumoxydhydrat wird in einer Silberschale calciniert und, mit Aluminiumschnitzeln gemengt, in einem eisernen Cylinder im Perrot'schen Ofen erhitzt. Der Cylinder ist durch ein eisernes Rohr mit einem Glasrohr verbunden. Nach $^1/_4$ Stunde beginnt sich reichlich Wasserstoff und Rubidiumdampf zu entwickeln, der sich im Glasgefäfse zu flüssigem, spiegelndem Metall verdichtet. 1 Äq. Hydrat und $1^1/_2$ Äq. Aluminium ergaben das beste Resultat; aus 113 g Hydrat und 31 g Aluminium wurden in einer Operation 31 g sehr reines Rubidium (= 33% des im Hydrat enthaltenen Metalls) erhalten. (BPt. [NS.] **1**. 117—18. 10/6. [1/3.*].)

Friedheim.

A. Joly, *Über ammoniakalische Rutheniumverbindungen.* Eine derartige Verb. hat Claus erhalten, indem er die Lsg. des roten ammoniakalischen Chlorürs $(H_4NCl)_2RuCl_4$, längere Zeit bei Ggw. von Ammoniak kochte. Dem Prod. gab Claus die Formel $(Ru.4H_3N)Cl_2 + 3H_2O$. Vf. hat nun früher (**89**. I. 127) gezeigt, dafs die Konstitution des roten Chlorürs verwickelter und zwar $Ru.NO.Cl_2.2H_4NCl$ ist, und es war nun von Interesse, die Einw. von H_3N auf dieses Salz weiter kennen zu lernen. Die ammoniakalische Lsg. des Chlorürs, welche anfangs tief rotviolett ist, wird bei längerem Kochen goldgelb und setzt gelbe Krystalle ab, deren Zus. $Ru.NO.OH.Cl_2(4H_3N)$ ist. Sie entstehen nach der Gleichung:

$$Ru.NO.Cl_2.2H_4NCl + 5H_3N + H_2O = Ru.NO.OH.Cl_2(4H_3N) + 3H_4NCl.$$

Die Rk. ist mit keiner Gasentwickelung verbunden, was unbegreiflich wäre, wenn man die Formel von Claus annehmen wollte. Diese Umsetzung vollzieht sich nur in hinreichend verd. Lsgg. In konz. Fll. ist dieselbe unvollständig. Verdampft man die gelbe Fl. nach dem Absatz des ammoniakalischen Chlorürs (d. h. $Ru.NO.OHCl_2(4H_3N)$, so nimmt dieselbe wieder rote Farbe an, weil sich in der an H_4NCl reichen Fl. die umgekehrte Rk. vollzieht. Das Bromür und Jodür bilden sich unter gleichen Umständen wie das Chlorür, die Löslichkeit sinkt vom Chlorür zum Jodür.

Das Nitrat $Ru.NO.OH.(NO_3)_2(4H_3N)$ ist in k. W. wl., in konz. Salpetersäure fast unl. Man stellt es daher leicht dar, indem man zu der h. und konz. Lsg. des Chlorürs einen Überschufs von Salpetersäure setzt. Das Chloroplatinat $Ru.NO.OHCl_2(4H_3N) + PtCl_4$ ist ein orangegelbes krystallinisches Pulver, kaum in k. W. l.

Das Sulfat und Carbonat können durch doppelte Zers. zwischen 1 Mol. des Chlorids und 2 Mol. des entsprechenden Silbersalzes erhalten werden. Das Sulfat ist das löslichste von allen diesen Salzen und kann leicht in grofsen gelben Krystallen erhalten werden.

Durch Einw. von Silberoxyd auf das Chlorür kann man eine stark alkal. Fl. erhalten, welche die Base der beschriebenen Salze enthalten mufs. Versucht man aber, die Fl. im Vakuum einzudampfen, so verliert sie H_3N, bräunt sich und hinterläfst einen Rückstand, welcher $Ru.NO.(OH)_3.2H_3N + H_2O$ ist. Die Salze dieser Base scheinen indes nach vorläufigen Vers. nicht krystallinisch zu sein. (Cr. **108**. 1300—3. [24/6.*].) SACHSSE.

É. Leidié, *Über Rhodiumverbindungen.* (An. [6.] **17**. 257—313. — C. **88**. 825. 962. 1167.) ARENDT.

A. Voigt, *Einwirkung von Chlormagnesium auf Bleioxyde.* Kocht man Bleiglätte mit konz. Lsg. von $MgCl_2$, so löst sich dasselbe und die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur und der Konzentration zu. Filtriert man heifs und setzt kaltes W. zu, so fällt fast alles in Lsg. gegangene Blei als Bleioxydchlorid in Form eines weifsen amorphen Körpers nieder von der Zus. $3PbO, PbCl_2 + H_2O$. Bei 130° verliert der Körper sein Hydratw. und wird, wahrscheinlich infolge von Bildung eines Superoxydes, gelb. Beim Erkalten giebt der Körper wieder Sauerstoff ab und wird weifs (vgl. ANDRÉ **88**. 331). (ChZ. **13**. 695.) BODLÄNDER.

R. Engel, *Wirkung der Salzsäure auf die Löslichkeit von Bleichlorid.* Vf. teilt hierüber folgende Zahlen mit, welche die Mengen Bleichlorid in 10 ccm gesättigter Lsg. bei Ggw. variabler Mengen Chlorwasserstoffsäure umgeben:

$PbCl_2$	HCl	Summe der Äquivalente	$PbCl_2$	HCl	Summe der Äquivalente
0,42	—	0,12	0,072	5,8	—
0,22	0,35	0,57	0,088	11,7	—
0,125	0,675	0,80	0,100	29,5	—
0,11	1,125	1,235	0,209	46,7	—
0,103	1,5	—	0,95	73,0	—
0,099	2,3	—	1,9	96,0	—
0,090	3,4	—	3,01	111,5	—
0,08	4,5	—	—	—	—

Man bemerkt das anfängliche rasche Sinken der Löslichkeit. Es genügen 0,35 Tausendstel Äquivalente oder in Grammen 0,0127 g Salzsäure in 10 ccm, um die Löslichkeit des Chlorbleies auf die Hälfte zu erniedrigen. Eine Vermehrung der Löslichkeit wird erst durch verhältnismäfsig grofse Mengen HCl bewirkt. (BPar. [3.] **1**. 694—95.) SACHSSE.

André, *Über die Darstellung der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen.* In Fortsetzung seiner Unters. (**89**. II. 69) bespricht Vf. zunächst die Einw. von Ammoniak auf ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd. Mischt man Sublimat und Kali in dem Verhältnis, dafs ersterer nicht vollständig zers. wird und fügt dann H_3N hinzu, so erhält man einen fast weifsen Nd. der aus einer Verb. in gleichen Molekülen $NHg_2Cl + NH_2(HgOHg)Cl$ besteht. Fügt man zu einem Gemenge von Kali u. Ammoniak Quecksilberchlorid, so dafs dieses überschüssig bleibt, so enthält der Nd. wieder Chloramidür und entspricht in seiner Zus. am besten der Formel $NHg_2Cl + 2NH_2.HgCl + NH_2(HgOHg)Cl$. Bringt man das Ammoniak in Überschufs, so verschwindet das Chloramidür und der Niederschlag besteht aus $NHg_2Cl + 2NH_2(HgOHg)Cl$. Die Einw. von Kali auf das Chloramidür verläuft nach der Gleichung: $K_2O + 4NH_2HgCl = 2NHg_2Cl + 2KCl + 2H_3N + H_2O$, indes

findet sich auch immer etwas Salmiak in der Fl., weil das Chloramidür neben der Einw des Kalis auch noch der Einw. des W. ausgesetzt ist und $NH_2(HgOHg)Cl$ und H_4NCl bildet. (Cr. **108**. 1164—67. [3/6.*].) SACHSSE.

R. Engel, *Einwirkung der Salzsäure auf die Löslichkeit des Kupferchlorürs.* Die Löslichkeitskurve des Kupferchlorürs in Salzsäure ist von LE CHATELIER bis zu dem Gehalte von 57 Tausendstel Äquivalenten freier Säure in 10 ccm der Lsg. bestimmt worden. Vf. stellt in der folgenden Tabelle seine eigenen Resultate (II) neben die von LE CHATELIER (I). Die Zahlen geben die Menge Kupferchlorür in 10 ccm der gesättigten Lsg. bei Gegenwart variabler Mengen Salzsäure. T. bei I = 17°, bei II = 0°:

I			II		
Dichte	$\frac{Cu_2Cl_2}{2}$	HCl	Dichte	$\frac{Cu_2Cl_2}{2}$	HCl
—	0,475	8,975	1,04	—	—
1,050	1,4	15,7	1,04	1,5	17,5
—	1,575	18,2	1,065	2,9	26,0
1,080	4,5	34,5	1,132	8,25	44,75
1,135	8,25	47,8	1,261	15,5	68,5
—	11,5	57,0	1,345	33,0	104,0

Die Löslichkeitskurve, welche sich nach diesen Resultaten des Vf.'s bestimmen läßt, stimmt beinahe mit der nach LE CHATELIER überein, obwohl die Temperaturen verschieden sind. Die Löslichkeit des Kupferchlorürs kann also zwischen 0 und 17° nur wenig steigen. Bei höheren Temperaturen wird die Löslichkeit deutlich größer. Eine bei 0° mit Chlorür und HCl gesättigte Lsg. wurde auf —40° abgekühlt, wobei sich Krystalle des Chlorürs aber nicht von dessen Chlorhydrat abschieden. (BPar. [3.] 1. 693—94. 5/6.) SACHSSE.

V. H. Veley, *Die Bedingungen der Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure.* Wird eine Kugel von ganz reinem elektrolytisch dargestellten Kupfer in Salpetersäure von D $^{19}/_{19}$. 1,1699 (27,53 %) getaucht, so beginnt die Entwickelung von Gas nicht sofort, sondern erst nach einer gewissen, wenn auch sehr kurzen Zeit. Die Menge des gelösten Kupfers ist auf die Flächeneinheit der Oberfläche bezogen, in der ersten Stunde der Einwirkung nicht ganz so groß wie in den folgenden, in welchen bei gleicher Temperatur immer annähernd gleich viel Kupfer gel. würde. Die angewandte HNO_3 war aber nicht ganz frei von salpetriger Säure gewesen; wurde an Stelle dieser Säure eine solche gewählt, die durch Durchleiten von Luft und Aufbewahren im Dunkeln ganz von HNO_2 frei war, so begann die Rk. zwischen Kupfer und Säure erst 3 Minuten, nachdem die Kugel eingetaucht war; 5 Minuten darauf hatte sich eine ziemlich beträchtliche Menge von salpetriger Säure gebildet. Die letztere ist das erste Prod. der Reduktion der HNO_3 durch das Metall und ihre Ggw. ist nötig, damit sich Kupfer in HNO_3 l. Wird nämlich die gebildete HNO_2 gleich zerstört, so kann man Kupfer 70 Minuten in der Lsg. lassen, ohne daß meßbare Mengen desselben gel. werden. Die Zerstörung der HNO_2 sofort nach ihrer Entstehung wurde durch Zufügung von Harnstoff bewirkt, wobei es erforderlich war, einen beständigen Strom von CO_2 durch die Lsg. gehen zu lassen, damit HNO_2 und Harnstoff immer auf einander einwirken konnten. Reines Kupfer l. sich also nicht in reiner verd. HNO_3; die Entstehung der ersten Spuren von HNO_2, die bei ruhigem Stehen der Fl. ohne Harnstoff, die weitere Einwirkung der NO_2H auf das Kupfer bewirkte, war vielleicht durch Spuren von Unreinigkeiten im Kupfer bedingt und eine Folge elektrischer Ströme. Die Zerstörung der HNO_2 und somit die Verhinderung der Auflösung von Kupfer in HNO_3 gelang auch in Abwesenheit von Harnstoff

durch einfaches Durchleiten von Luft an Stelle der CO_2. (Royal. Soc. [6/6.*]; ChN. **59**. 303—5.) BODLÄNDER.

E. Péchard, *Über die Verbindungen der Metawolframsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden und den dabei stattfindenden thermischen Erscheinungen.* Die Metawolframsäure verbindet sich in wss. Lsg. mit Basen zu Salzen, welche von MARIGNAC und SCHEIBLER untersucht worden sind. Die Metawolframate haben als allgemeine Formel $MO.4WO_3 + Aq$. Vf. hat zunächst die Bildungswärmen der Metawolframate untersucht, u. stellt seine Resultate im Vergleich mit Sulfaten u. Nitraten in folgender Tabelle, welche die Cal. giebt, zusammen:

	Kali	Natron	Strontian	Baryt
Sulfate	15,7	15,85	15,4	18,4
Metawolframate	14,05	14,24	14,76	15,4
Nitrate	13,8	13,7	13,9	13,9

Die Tabelle zeigt, dafs man die Metawolframsäure als starke Säure betrachten darf, welche bei ihrer Verb. mit Basen Wärmemengen entwickelt, die denen der Sulfate und Nitrate vergleichbar sind.

Setzt man zu einem Äquivalent Metawolframsäure mehr als 1 Äq. Base, so wandelt sich das zuerst entstandene Metawolframat in neutrales Wolframat um, und die Umwandlung ist vollständig, wenn man 1 Äq. der Säure mit 4 Äq. Base gemischt hat.

Bei der Bildung des neutralen Natriumwolframats entwickeln sich + 17,6 Cal. Es werden also beim Übergange des Metawolframats in das neutrale Salz 17,6—14,24 = 3,36 Cal. entwickelt. Mischt man 1 Äq. der Säure mit 4 Äq. Baryt, so bildet sich ein weifser gelatinöser Nd., welcher langsam krystallinisch wird. Bei dieser Umwandlung erniedrigt sich die Temperatur. Der gelatinöse Niederschlag hat die Zus. $BaO.WO_3.4HO$, der krystallinische ist $BaO.WO_3.2HO$. Der gelatinöse u. der krystallinische Nd. entstehen auch, wenn man zu einer Lösung von Bariummetawolframat, $BaO.4WO_3.9HO$, noch dreimal soviel Baryt hinzufügt, als das Salz schon enthält. Die Gesamtwärme, welche sich bei der Bildung des neutralen Bariumwolframats entwickelt, beträgt 19,5 Cal., was für den Übergang des Meta- in das neutrale Wolframat 19,5—15,4 = 4,1 Cal. ergiebt. (Cr. **108**. 1167—70. [3/6.*].) SACHSSE.

Notizen.

Rösing, *Studien über Werkbleientsilberung durch Zink.* (BHSal. **37**. 76—83.)

J. v. Ehrenwerth, *Über Brennen von Magnesit und Öfen hierfür.* (Ö. **37**. 102—104.)

Normen *für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement in Österreich.* (ZAng. **89**. 135—37.)

H. Erdmann, *Die Fortschritte der Farbenindustrie, Färberei, Druckerei etc. im zweiten Halbjahr 1888.* (ChI. **12**. 124—26.)

E. Godard, *Die Anfertigung und das Übertragen photographischer Abdrücke auf Porzellan und Fayence.* (PhotA. **30**. 58—61.)

D. R. Steuart, *Fabrikation von Paraffinöl.* (JSI. **8**. 100—110.)

C. Gianetti und **J. H. Vogel**, *Über Torfstreudünger.* (Staz. **16**. 1—12; BERD. **18**. 371—75.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 6. 10. August.

Organische Chemie.

E. Höfinghoff, *Krystallographisch-optische Untersuchung einiger organischer Körper.* 1. *Coffëidinjodid* triklin mit den Formen 100, 010, 001, 1$\bar{1}$0, 0$\bar{1}$2, $\bar{1}$11. $\alpha = 83°\,18'\,24''$; $\beta = 93°\,37'\,26''$; $\gamma = 113°\,13'\,42''$. a : b : c = 0,88394 : 1 : 1,29735. Doppelbrechung negativ; Dispersion $\varrho < \nu$; 2Ha für Lithiumlicht = 66° 8'; für Natriumlicht 67° 22'; für Thalliumlicht = 68° 2'. 2E für Li-Licht = 116° 23' 10"; für Na-Licht = 120° 39' 20"; für Th-Licht = 123° 40'. — 2. *Coffëidinplatinchlorid*, gleichfalls dem triklinen System angehörig, vorwiegend in schmalen dünnen Tafeln und meist in Zwillingen nach dem Pinakoid (100) ausgebildet. Verwachsungsebene eine auf der c-Axe senkrecht stehende Ebene. Beobachtet wurden folgende Flächen: 100, 010, 001, 110, 1$\bar{1}$0, 0$\bar{1}$1, 011. a : b : c = 0,8100 : 1 : 0,6214. $\alpha = 88°\,23'\,22''$; $\beta = 118°\,31'\,25''$; $\gamma = 96°\,2'\,29''$. — 3. *α-Homobetainplatinchlorid*, monoklin mit den Flächen 100, 010, 110, 210, 120, $\bar{1}$11, $\bar{1}$21, $\bar{2}$11, 011. Auf der Symmetrieebene, welche zugleich optische Axenebene ist, beträgt das Maximum der Auslöschung für Na-Licht = 81° nach hinten oben, 9° nach vorn oben. Der mittlere Brechungsexponent β der Substanz für Li-Licht = 1,6464; für Na-Licht = 1,6555. a : b : c = 0,84558 : 1 : 0,74622; $\beta = 74°\,18'\,34''$. — 4. *β-Homobetainplatinchlorid* krystallisiert monoklin, in Zwillingen nach zwei Gesetzen: Zwillingsebene (100) oder Zwillingsebene und Verwachsungsfläche (011). Beobachtete Flächen: 100, 110, $\bar{1}$01, 101, 011, 001, $\bar{2}$11, 211, 111. a : b : c = 1,3484 : 1 : 1,0659; $\beta = 88°\,45'\,3''$. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene und bildet im stumpfen Winkel β einen Winkel von 64½° gegen die Vertikalaxe. — 5. *Trimethylaminäthylenbromid*, monoklin mit den Flächen 100, 010, 001, 101, $\bar{1}$01, 011, dem Axenverhältnis: a : b : c = 0,8478 : 1 : 0,86958; $\beta = 71°\,2'\,7''$. Auslöschung auf der Symmetrieebene auf 39½° gegen c nach vorn unten geneigt. — 6. *Berberinchloroform*, triklin in dicktafeligen Krystallen mit den Flächen 100, 010, 001, 110, 0$\bar{1}$1, 101, $\bar{1}$01, $\bar{1}$11, $\bar{1}\bar{1}$1; a : b : c = 0,98126 : 1 : 0,78979; $\alpha = 92°\,31'\,52''$; $\beta = 96°\,8'\,32''$; $\gamma = 70°\,1'\,2''$. Spaltbar nach (100) (Makropinakoid); Auslöschung auf Brachypinakoid (010) gegen die 010 : 110 Kante 35° nach hinten unten auf (100) 20½° nach links oben. 7. *Hydroberberin*, Krystalle, wie verzerrte Oktaëder mit untergeordnetem Würfel aussehend, liefsen sich krystallographisch wegen unvollkommener Flächenentwickelung nicht genügend interpretieren, zweifelhaft ob rhombisch oder monoklin; das optische Verhalten spricht für letztere Eigenschaft; die Flächen sind dann zu deuten als: 001, 100, 111, $\bar{1}$11; a : b : c = 0,9062 : 1 : 1,113; $\beta = 89°\,2'\,30''$. — 8. *Hydroberberinäthyltrijodid*, in monoklinen Krystallen der Kombination 001, 100, 110, 011, 121. $\bar{1}$21, wobei die Ausbildung nach der Basis (001) tafelartig. a : b : c = 0,94983 : 1 : 1,0124; $\beta = 79°\,8'$, sie sind spaltbar nach (001); in konverg. pol. Lichte auf einem Spaltblättchen der Austritt einer optischen Axe sichtbar. Dicke Krystalle fast schwarz gefärbt, dünne scharlachrot. — *Hydrastinäthyljodid*, in rhombischen, kurz säulenförmigen Krystallen mit dem Axenverhältnis: a : b : c = 0,90886 : 1 : 40234 und der Kombination von 110 (Hauptprisma = 95° 98'); 010, 011, 111, 101; Ebene der optischen Axen ist die Basis. Bemerkenswert ist, dafs das Hydrastin in dem Axenverhältnis a : c mit dem Hydrastinäthyljodid übereinstimmt, der entsprechende Prismenwinkel ist beim Hydrastin 99° 32', also um 4° 8 gröfser. Durch Eintreten der C_2H_5J-Gruppe in die Verb. ist also krystallographisch

lediglich die b-Axe beeinflufst worden. — 10. *Physostigmin*, rhombisch; sphenoidisch-hemiëdrisch krystallisierend, vorwiegend Grundprisma, Makrodoma und 2 Sphenoidflächen. Ausbildung der Krystalle mangelhaft 100, 110, 101, 011, x(1$\bar{1}$1); a : b : c = 0,97730 : 1 : 0,49779; Ebene der optischen Axen das Brachypinakoid; erste Mittellinie die c-Axe; um diese die Doppelbrechung stark negativ; Dispersion $\rho > v$. (ZHa. **71**. 17—64.) SAUER.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Wallnufsöl.* Das Wallnufsöl wurde durch Extraktion der trockenen Nüsse mit CS_2 dargestellt; das erhaltene Öl war süfs, geruchlos und fast farblos. An der Luft verdickte es sich schnell zu einer fast farblosen durchsichtigen und vollständig elastischen Haut, die mit der Zeit weder dunkel, noch brüchig wird. Aus diesem Grunde eignet sich das Öl sehr gut für feine Malereien, weil es die Reinheit und Frische der Farben erhält. Mit dem frischen Öl giebt Chlorschwefel ein ganz weifses Prod., mit oxydiertem ein fast schwarzes. Die Jodabsorption des frischen Öles ist sehr hoch, die des oxydierten sehr viel niedriger. (ChN. **59**. 279—80.) BODLÄNDER.

Emil Erwig und **Wilhelm Königs**, *Notiz über Pentacetyldextrose.* Die bei der Acetylierung der Chinasäure (S. 251) gemachten Erfahrungen veranlafsten die Anwendung der FRANCHIMONT'schen Acetylierungsmethode beim Traubenzucker. Während nach LIEBERMANN's Methode Octacetyldiglykose (H. I. 839) entsteht, wurde bei Ggw. von $ZnCl_2$ *Pentacetyldextrose* erhalten, und hierdurch ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von 5 Hydroxylen in dem Traubenzucker geliefert.

Pentacetyldextrose, $C_6H_7(OC_2H_3O)_5O$, Nadeln aus h. A., F. 111—112°, zwl. in k. A., ll. in sd. A., Ä., Chlf., Bzl. u. Eisessig, wl. in W., CS_2, Lg., reduziert beim Kochen FEHLING'sche Lsg., dreht in Chlf.-Lsg. stark rechts, farblos mit fuchsinschwefliger Säure, reagiert sehr schwer mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung werden zur sd. Lsg. eines erbsengrofsen Stückes $ZnCl_2$ in 20—22 cbm Eisessig 5 g feingepulverte Dextrose gegeben und 10 Minuten mit Rückfluís gekocht. Nach dem Verdampfen der Essigsäure zuletzt mit A., wird in wenig h. A. gel., die sich abscheidende Krystallmasse mit k. W. gewaschen, und etwa viermal aus h. A. mit etwas Tierkohle umkrystallisiert. (B. **22**. 1464—67. 24/6. [8/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Robert Otto, *Zur Wahrung der Priorität der Entdeckung der normalen Tricyanide. (Alkylderivate des hypothetischen „Tricyanwasserstoffes".)* Die Mitteilung von KRAFFT und v. HANSEN (**89**. I. 627) veranlafst den Vf. festzustellen, dafs er bereits **87**. 1107 eine dort beschriebene Verb., welche mit Zn u. Essigsäure in alkoh. Lsg. aus dem polymeren Dichlorpropionitril entsteht, als *Tricyantriäthyl* oder *Cyanurtriäthyl:*

angesprochen habe. Die vorbehaltene weitere Untersuchung sei begonnen. (B. **22**. 1446—47. 24/6. [5/6.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

H. Schiff, *Über die Phloroglucingerbsäure.* Vf. hatte früher (**88**. 743) gezeigt, dafs die *Phloroglucincarbonsäure*, ein Isomeres der Gallussäure, durch $POCl_3$ in *Phloroglucingerbsäure (Diphloroglucincarbonsäure)*, $C_{14}H_{10}O_9$, ein Isomeres des Tannins (Digallussäure) und der Dipyrogallocarbonsäure übergeführt wird. Es ist erforderlich, einen grofsen Überschufs von $POCl_3$ anzuwenden und die Temperatur langsam von 60° bis auf 90° zu erheben. Die Säure resultiert stets rot gefärbt, was von einer kleinen Beimengung einer nicht in W., aber in den Lsgg. der Säure l. Substanz abhängt. Bei nicht zu langem Kochen mit mäfsig verd. H_2SO_4 geht die Säure in diesen roten Körper über. Besser wird die über H_2SO_4 getrocknete Säure auf 160—175° erhitzt. Die braunrote M. wird um so dunkler, je höher erhitzt wurde. Der in W. unl. Teil des Prod. wurde in verd. wss. NH_3 gel., das Filtrat mit HCl

gefällt und der reduzierende rote Nd. noch wiederholt in dieser Weise gereinigt. Die alkal. Lsgg. des Körpers sind rot oder braun und zeigen eine starke violette oder blaue Fluoreszenz. Vf. nennt dies Prod. *Phlorotannerythron* wegen der Analogie mit Eichenrot (Tannerythron), welches aus Eichenrindengerbsäure entsteht. Das Phlorotannerythron ist nicht ein Anhydrid der Phloroglucingerbsäure, indem es zu wenig O enthält. Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel $C_{14}H_8O_6$ oder $C_{14}H_{10}O_6$, von welchen die erstere ein Tetraoxyanthrachinon vorstellen konnte. Das Phlorotannerythron zeigt aber nicht die Eigenschaften einer der bekannten betr. Verbb. Es sublimiert nicht, schm. bei hoher Temperatur mit Zers., ist kl. in W., wl. in Ä., leichter l. in A. Aus der Lsg. in k. konz. H_2SO_4 wird es durch W. unverändert wieder abgeschieden. Die alkoh. Lsg. fluoresziert nicht. Krystallisiert wurde die Verb. nicht erhalten. Dieselbe verhält sich wie ein Chinon. Ihre wss. Lsg. reagiert schwach alkalisch, giebt mit salzsaurem Hydroxylamin einen N-haltigen, flockigen Nd., wird durch Zn entfärbt und giebt darauf bei Zusatz von HCl eine weifse, an der Luft rasch braun werdende Verb. Die rote Lsg. des Phlorotannerythrons in Acetanhydrid wird beim Kochen braun und scheidet das *Acetylderivat*, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, ab. Zur Gewinnung des letzteren wird das überschüssige Acetanhydrid abdestilliert und der Rückstand aus A. krystallisiert. Es resultieren gelbe Blättchen, deren alkoh. Lsg. stark grünlichgelb fluoresziert. Bei längerem Kochen mit A. wird das Prod. verseift. Durch Kochen desselben mit verd. KOH und Fällen mit HCl ergiebt sich wieder Phlorotannerythron. Letzteres giebt beim Kochen mit KOH und Jodmethyl ein Äthylderivat, das der ursprünglichen Verb. ähnelt, aber in verd. wss. Alkalien unl. ist. Die alkoh. Lsg. fluoresziert dunkelgrün, namentlich bei Ggw. von etwas NH_3. Das Phlorotannerythron ist ein Chinon, welches noch vier Hydroxylgruppen enthält. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie seine Zus. erinnern an die als *Eichenrot* (Tannerythron) oder *Phlobaphen* bezeichneten Körper.

Ein von J. Löwe (**81**. 347) dargestelltes und dem Vf. überlassenes Präparat von *Phlobaphen* aus *Eichenrindengerbsäure* lieferte durch abermaliges Ausziehen mit Ä., l. in wenig A. und Ausfällen durch W. ein rotes, mit roter Farbe und ohne Fluoreszenz in wss. Alkalien l. Pulver. Die Alkaliverbb. sind viel weniger in A. l. als diejenigen des Phlorotannerythrons. Die alkal. Lsg. jenes Phlobaphens verhält sich gegen Zn oder Natriumamalgam ebenfalls wie ein Chinonkörper. Es resultiert eine gelbe Lsg., die an der Luft wieder rot wird. Durch Erhitzen und Eindampfen mit Acetanhydrid, sowie vollständiges Trocknen bei 110° ergaben 100 Tle. Phlobaphen 154,5—158 und 153 Tle. Acetylderivat, woraus sich etwa vier Acetylgruppen berechnen. Dieses Produkt weicht in seinen Eigenschaften vom Acetylderivate des Phlorotannerythrons ab. Seine alkoh. Lsg. fluoresziert nicht. (Or. **12**. 109—14. April; Gz. **19**. 297—303. 8/6.; A. **252**. 87—93. Florenz. Istituto di studi superiori.) Borntträger.

Emil Erwig und **Wilhelm Königs**, *Über Acetylderivate der Chinasäure*. In der Chinasäure sind 4 alkoh. Hydroxyle u. ein Carboxyl vorhanden, dementsprechend entsteht aus dem Ester u. Essigsäureanhydrid der Tetracetylchinasäureester. Nicht damit im Einklange steht die Bildung des *Tetracetylchinids* (Hesse H. I. 683) welche das Tetracetylderivat des Chinids $C_7H_{10}O_5$, des Laktonanhydrides der Chinasäure vorstellen soll. Vff. fanden, dafs aus 1 Tl. Chinasäure mit 7 Tln. Acetanhydrid beim Kochen hauptsächlich *Triacetylchinid* (F. 132°), bei 240° ein isomeres, von gleichem Molekulargewicht (F. 139°), entsteht, dieses bildet sich auch beim Erhitzen des ersten mit Acetanhydrid bei 240°; beide sind triacetylierte Laktone der Chinasäure. Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat läfst *Triacetylchinid* (F. 132°) entstehen bei Acetylierung nach Franchimont (Zusatz von etwas $ZnCl_2$) wird fast quantitativ *Tetracetylchinasäure* gebildet. Nach Hesse's Vorschrift (s. o.) erhält man ein Gemenge von Triacetylchinid und Tetracetylchinasäure.

Triacetylchinid, $\begin{matrix} C_6H_7(OC_2H_3O)_3 \\ \rangle O \\ CO \end{matrix}$, rhomb. Krystalle (0,55812 : 1 : 0,38754) a

F. 132°, wl. in W., A., Ä., ll. in sd. W. und A., kl. in Na_2CO_3 und CS_2; *acetylchinid*, $C_{13}H_{16}O_8$, sehr ähnlich der eben beschriebenen Verb., aber F. 139° monosymmetrische Krystallform; *Tetracetylchinasäure*, $C_6H_7(OC_2H_3O)_4COOH$, bis 136°, die Salze ll., $C_{15}H_{19}AgO_{10}$, Spiefse aus W. im Vakuum, ll. in W. unl. in Ä. Die Säure krystallisiert schlecht, zur Darst. wird 5 g Chinasäure 20 cbm Acetanhydrid und einem erbsengrofsen Stück $ZnCl_2$ 10—15 Minuten ge auf dem Wasserbade erst für sich, dann mit A. verdampft; mit 3—4 Tln. W. und mit A. ausgezogen. Aus der äther. Lsg. entfernt man die Säure mit Na_2CO_3-Lsg., im Äther bleibt etwas Triacetylchinid. (B. **22**. 1457—64. 24/6. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGN

E. Erlenmeyer jun., *Über das Verhalten von Ammoniak und organischen B gegen phenoxakrylsaures Natron.* Die Analogie zwischen Glycidsäure und Ph α-oxypropionsäure äufsert sich aufser im Verhalten gegen HCl (**87**. 1314) auch der Bildung von Additionsprodd. mit NH_3 und Aminen. Ob Phenylhydrazin Phenylglycidsäure anlagerbar ist, wird noch geprüft.

Phenylamidomilchsäure, $C_6H_5.C_2H_2(NH_2)(OH)COOH$, Zersetzungpunkt 220—2 *Phenylpiperidylmilchsäure*, $C_6H_5.C_2H_2(C_5H_{10}N)(OH)COOH$, Zersetzungspunkt (B. **22**. 1482—83. 24/6. [12/6.].) WAGN

Robert Otto und **Julius Troeger**, *Synthese von Ketonsäuren durch Einwir von Säurechloriden auf Propionitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Aus P zonitril, Säurechloriden und $AlCl_3$ entstehen Tricyanide von Alkoholradikalen (8 627), z. B. mit Acetylchlorid Methyldiphenyltricyanid. Analog entstehen aus säurenitrilen und Chloranhydriden mit $AlCl_3$ Nitrile von Ketonsäuren, z. B.:

$$CH_3.CH_2.CN + Cl.CO.CH_2.CH_3 = HCl + CH_3.CH(CN).CO.CH_2.CH_3,$$

also das *Nitril* der *α-Propionylpropionsäure*. Isoliert wurde nur das daraus bildete Amid.

α-Propionylpropionsäureamid, $CH_3.CH(CONH_2).CO.CH_2.CH_3$, Nadeln aus W A., F. 152—153°, wl. in k. W., leichter in h. W., A. Ä., leicht sublimierbar. (B. 1455—56. 24/6. [7/6.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER

E. Erlenmeyer jun., *Synthese von Phenylbrenztraubensäure.* An Stelle Phenylessigesters (W. WISLICENUS **87**. 483) kondensiert Vf. *Phenylacetonitril* (B zylcyanid) mit Oxalester durch Na oder $NaOC_2H_5$ und erhält so nach dem Ko mit Säure den *Phenylcyanbrenztraubensäureester*, $C_6H_5.CH(.CN).CO.COOC$ (Blättchen, F. 129—130°). Beim Kochen mit H_2SO_4 wird der Ester verseift, desgl. Cyangruppe und die dabei gebildete Carboxylgruppe abgespalten. Chinaldin reag auch mit Oxalester, andere Verss. bleiben vorbehalten, desgleichen ausführl Abhandlungen. (B. **22**. 1483—84. 24/6. [12/6.] Darmstadt. Techn. Hochsch.) W

Robert Otto und **Adalbert Rössing**, *Zur Frage nach dem Verhalten Halogenverbindungen von Alkoholradikalen gegen die Natriumverbindung des Phen sulfonacetsäureäthyläthers.* MICHAEL und COMEY (B. **16**. 2300), sowie MICHAEL PALMER (**85**. 648) haben durch Einw. von Jodäthyl, Jodallyl und Benzylchl auf die *Na-Verbindung* des *Phenylsulfonacetsäureesters*, $C_6H_5SO_2.CHNa.COOC_2H_5$ Stelle des Na die betreffenden Alkyle eingeführt, auch in der Benzylverb. den zwei Methylenwasserstoff durch Benzyl ersetzt und durch Spaltung der Äthylverb. d n-Propylphenylsulfon erhalten. Die Vff. haben nach dem Mifslingen analoger Ver die ursprünglichen Verss. wiederholt, ohne einen Erfolg zu erzielen. In allen Fäl trat Verseifung des Esters zu *Methylphenylsulfon*, A. u. Na_2CO_3 ein. Indem letzter

mit der Halogenverb. reagierte verschwand schliefslich die alkal. Rk. der Mischung. (B. **22**. 1447—53. 24/6. [5/6.] Braunschweig. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto und **Adalbert Rössing**, *Kleine Mitteilungen.* I. *Über das Verhalten des Phenylsulfonnatracetsäureäthyläthers bei der trockenen Destillation.* Die Na-Verb. des *Phenylsulfonacetsäureesters* (s. vor. Ref.) soll nach MICHAEL und COMEY (B. **16**. 2300) ein bei 85° schm. Sublimat liefern. Voraussichtlich war dies unreines *Methylphenylsulfon*, $C_6H_5.SO_2.CH_3$, das Vff. bei trockener Destillation neben Phenylmerkaptan, Phenylsulfid und etwas Äthylphenylsulfid erhielten. II. *Über das Verhalten der Natriumsalze der Dibromhydroxiimmtsäure und Benzolsulfinsäure gegeneinander in Alkohol.* Bei viertägigem Kochen wurde etwas Phenyldisulfid, α-Bromstyrol, Zimmtsäure etc. erhalten, so dafs wahrscheinlich sich zuerst die Dibromhydrozimmtsäure auch in alkoh. Lsg. ebenso zersetzt wie FITTIG und KAST (s. H. II. 871) für die wss. Lsg. nachwiesen. (B. **22**. 1453—55. 24/6. [7/6.] Braunschweig. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Behrend, *Über Alkylderivate des Hydroxylamins.* III. (Vgl. **89**. I. 537). Als β-Dibenzylhydroxylamin mit Benzylchlorid in alkal. Lsg. längere Zeit zusammen blieb, wurde Bild. von etwas Tribenzylamin (jedenfalls aus Dibenzylamin und Benzylchlorid entstanden) und Benzylisobenzaldoxim (**89**. I. 537) beobachtet. Die Vermutung, ein Teil des Dibenzylhydroxylamins oxydiere einen anderen Teile gemäfs:

$$(C_7H_7)_2NOH + C_7H_7.N(OH).CH_2.C_6H_5 = (C_7H_7)_2NH + H_2O + C_7H_7N{<}\begin{matrix}CH.C_6H_5\\O\end{matrix}N$$

findet Bestätigung durch die glatte Oxydation im angedeuteten Sinne durch Ferricyankalium. Die allgemeine Verwendbarkeit zur Darst. von Alkylisooximen und also auch β-Monalkylhydroxylamin wird geprüft, desgleichen das Verhalten der übrigen alkylierten Hydroxylamine gegen Oxydationsmittel. (B. **22**. 1433—34. 24/6. [12/6.] Leipzig. I. chem. Univ.-Labor.) WAGNER.

W. Lossen, *Über amidartige Derivate des Hydroxylamins.* 16. *Über die Strukturformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate.* 3. Abhandl. Vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Hauptteile, von denen der erste den gegenwärtigen Stand der Frage, der zweite die Struktur der Hydroxamsäuren und ihrer Derivate behandelt, und im dritten die einzelnen Verss. und dargestellten Verbb. beschrieben werden. Das seit seiner Entdeckung als ein substituiertes Ammoniak aufgefafste Hydroxylamin läfst sich nach denselben Methoden wie das Ammoniak acylieren, resp. alkylieren, so dafs sich scheinbar die Derivate des Hydroxylamins zu diesem sich ebenso verhalten, wie die des Ammoniaks zu letzterem; ersetzt man aber die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins durch verschiedene Acyle, so übersteigt die Anzahl der dargestellten Verbb. die der theoretisch möglichen, indem z. B. drei Dibenzanishydroxylamine entgegen den zwei theoretisch möglichen existieren. Hieraus folgert Vf., dafs sich die einzelnen Wasserstoffatome und auch die Valenzen eines und desselben Stickstoffatomes des Hydroxylamins verschieden verhalten können. Aus den Unterss. V. MEYER's hinsichtlich der Einwirkung von Aldehyden und Ketonen, und aus jenen von WALLACH, PINNER u. a. ergiebt sich ebenfalls die verschiedene Wirkungsweise des Hydroxylamins von der des Ammoniaks, und spricht Vf. die Ansicht aus, dafs die Einw. von Säurechloriden und Estern beim Hydroxylamin anders verläuft, als beim Ammoniak, und dafs die Struktur der metameren Hydroxylaminderivate erklärbar sei, wenn man die Benzhydroxamsäure als Benzenylverb. auffasse, deren Struktur der Formel $C_6H_5.C(OH)=NOH$ entspricht. Die *Benzhydroxamsäure* enthält zwei verschieden gebundene Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffatome durch Acyle, Alkyle und selbst durch Metalle ersetzt werden können. Alkyle und Acyle treten zuerst an das direkt an das Stickstoffatom gebundene Hydroxyl, und erhält

man z. B. mittels Kalilauge und Jodäthyl das *benzhydroxamsaure Äthyl*, $C_6H_5C(OH)(=NOC_2H_5)$.

Letzterer Körper wird durch verd. Säuren in Benzoësäure und Äthoxylamin durch alkoh. Ammoniak bei 180° in Benzamid und Aldehydammoniak gespalten. Metamer mit dem benzhydroxamsauren Äthyl ist die *Äthylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5C(OC_2H_5)(=NOH)$, welche auf einem einfachen Umwege erhalten wird, indem zunächst die Benzhydroxamsäure durch Benzoylieren der $=NOH$-Gruppe mittels Chlorbenzoyl in *Dibenzhydroxamsäure*, $C_6H_5C(OH)=NO.COC_6H_5$, übergeführt wird. Beim Behandeln des Silbersalzes der letzteren mit Jodäthyl entsteht dibenzhydroxamsaures Äthyl, $C_6H_5.C(OC_2H_5)=NO.COC_6H_5$, und dieses giebt mit Kalilauge unter Austritt von Benzoyl die metamere *Äthylbenzhydroxamsäure*. Beide metameren Säuren geben mit alk. Kalilauge und Jodäthyl dasselbe *äthylbenzhydroxamsaure Äthyl*, $C_6H_5C(OC_2H_5)=NOC_2H_5$, welches durch verd. Säuren in Äthoxylamin und benzoësaures Äthyl gespalten wird. Da nun die Benzhydroxamsäure sowohl als auch ihre Äthylderivate durch einfache, glatt verlaufende Rkk. einerseits aus Benzenylverbb. dargestellt, andererseits aber auch in Benzenylverbb. übergeführt werden können, so kommen diesen Verbb. auch obige Strukturformeln zu. So erhält man aus Benzimidoäther, einer Benzenylverb., mittels salzsauren Hydroxylamins die Äthylbenzhydroxamsäure neben Benzenylamidoxim nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5C(OC_2H_5)(=NH) + NH_2.OH.HCl = \underset{\text{Äthylbenzhydroxamsäure,}}{C_6H_5C(OC_2H_5)(=NOH)} + NH_4Cl$$

oder

$$= \underset{\text{salzs. Benzenylamidoxim.}}{C_6H_5C(NH_2)(=NOH)HCl} + C_2H_6O$$

Ferner entsteht u. a. aus dem Chlorhydrat des Benzenyläthoximidoäthyläthers beim Erhitzen unter Chloräthylentwickelung das benzhydroxamsaure Äthyl, $C_6H_5C(OH)(=NOC_2H_5)$. Umgekehrt können Benzenylverbb. aus Benzhydroxamsäurederivaten erhalten werden, indem z. B. aus dem benzhydroxamsauren Äthyl mittels Chlorphosphor das *Benzenyläthoximchlorid* (K. 239°) entsteht:

$$C_6H_5C(OH)(=NOC_2H_5) + PCl_5 = C_6H_5CCl(=NOC_2H_5) + POCl_3 + HCl.$$

Ferner wird die Äthylbenzhydroxamsäure mittels Ammoniak in Benzenylamidoxim, $C_6H_5.C(NH_2)(=(NOH)$ (F. 77—78°), übergeführt, welchen Reaktionen sich noch viele anschliefsen.

Hinsichtlich der Struktur der α- und β-Modifikationen der Äthylbenzhydroxamsäuren haben TIEMANN und KRÜGER Verss. angestellt und Ansichten entwickelt, welche vom Vf. als unrichtig dargethan werden. So nehmen TIEMANN und KRÜGER Atomwanderungen einer Alkylgruppe vom Stickstoff an Sauerstoff an, was nach den Verss. des Vf's. auch bei Hydroxylaminderivv. durchaus unwahrscheinlich ist, da das *Äthoxyläthylamin*, $N(OC_2H_5)(C_2H_5)H$, durch starke Salzsäure in Äthylamin u. Chloräthyl zersetzt wird, also die Äthylgruppe am Stickstoff bleibt, während das *Äthoxyläthylbenzamid*, $N(C_2H_5)(OC_2H_5)(COC_6H_5)$, sich wie das Benzoylderivat einer Imidbase verhält, indem durch konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Benzoësäure und Äthoxylamin zurückgebildet wird. Es entstand also nicht Benzoësäureester, und hat daher diese Verb. auch nicht die von TIEMANN und KRÜGER gegebene Formel des β-Äthylbenzhydroxamsäureäthylesters.

Schliefslich wendet sich Vf. gegen die Ansicht von TIEMANN u. KRÜGER, daſs die Hydroxylaminderivate, welche Vf. als physikalisch verschiedene Modifikationen strukturidentischer Körper ansieht, strukturverschiedene Körper seien, was selbst auf die vollständig acylierten Hydroxamsäuren ausgedehnt wird. Vf. bemerkt hierbei, daſs TIEMANN und KRÜGER die Thatsache übersehen, daſs bei diesen Verbb. eine verschiedene Reihenfolge der Einführung der Acyle in das Hydroxylamin niemals zu identischen Prodd. führt, und daſs sich vielleicht diese Verschiedenheit als auf stereo-

metrischer Isomerie beruhend feststellen läfst. (A. **252**. 170—240. 21/5. [27/2.] Königsberg i. Pr.) WACHTER.

Zygm. Bankiewicz, *Über die Reduktionsprodukte des m-Nitro-p-acettoluids.* Zur Aufklärung der Bild. von Nitrooxyäthenyldiamidotoluol durch Reduktion von v-s-Dinitro-p-acettoluid (**88**. 1358) wurden Verss. ausgeführt zu analoger Gewinnung von *Oxäthenyldiamidotoluol* aus m-Nitro-p-acettoluid. Die Verss. waren bei Anwendung von Schwefelammonium erfolgreich, eine Bild. des Körpers aus der fertigen Azoverb. — die sich intermediär bildet — war aber nicht zu bewerkstelligen. Na-Amalgam läfst aus dem m-Nitro-p-acettoluid Azoxy-, Azo- und Hydrazodiacetamidotoluid entstehen.

Azoxyacetamidotoluol, $[(CH_3)^1C_6H_3(NHC_2H_3O)^4]_2(N.O.N)^3$, bei allmählichem Eintragen des Toluids in eisgekühltes, überschüssiges $(NH_4)_2S$, goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 196°, unl. in W. und verd. Säuren, ll. in Alkali, sll. in A.; *Azoacetamidotoluol*, $\begin{pmatrix}N.\\ \dot{N}.\end{pmatrix}^3[C_6H_3(CH_3)^1(NHC_2H_3O)^4]_2$, aus dem Toluid durch Na-Amalgam in schwach essigs. alkohol. Lsg. erhalten, orangerote Nadeln aus Eisessig, unl. in W., Säure und Alkali, wl. in h., swl. in k. A.; *Oxyäthenyldiamidotoluol*, $(CH_3)^1C_6H_3\langle^{(N)^3-O}_{(NH)^4.C.CH_3}$, entsteht neben wenig Azoverb. durch $(NH_4)_2S$, welches kein $(NH_4)SH$ enthält und nicht zu konzentriert ist, farblose Täfelchen aus h. A., F. 232—234° unter Zers., $C_9H_{10}N_2O.HCl$, Prismen aus verd. HCl. $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, morgenrote Prismen aus verd. HCl, Nitrat, Nadeln aus W., die Base giebt mit Zn-Staub bei 270° Äthenyldiamidotoluol (B. **5**. 920). (B. **22**. 1396—1400. 24/6. [29/5.] Krakau. Univ.-Lab.) WG.

R. Kusserow, *Über einige Derivate der Anilidobernsteinsäure (Phenylasparaginsäure).* Nach Erscheinen u. a. der Abhandlung von ANSCHÜTZ und WÜRTZ (**87**. 390) über die Anilidobernsteinsäure verliefs Vf. dieses von ihm betretene Gebiet und giebt die bis dahin von ihm erhaltenen Resultate. Dargestellte Körper waren: 1. Bromsuccinimid, $C_2H_3Br\langle[CO]_2\rangle NH$, gelbes Öl, aus trocknem Succinimid und Brom. Wenig W. bewirkt hierbei die Entstehung von Bromammonium, Monobrombernsteinsäure, geringe Mengen Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure. Anilin führt das Bromsuccinimid in das *Anilidosuccinimid*, $C_2H_3(NH.C_6H_5)\langle[CO]_2\rangle NH$ (F. 158°, kleine gelbe Blättchen) über, von dem folgende Derivate beschrieben werden: a. *Salzsaure Verb.*, $C_{10}H_{10}N_2O_2.HCl + H_2O$ (?), strahlige Massen; b. *Nitrosoverb.*, $C_2H_3(NNOC_6H_5)\langle[CO]_2\rangle NH$ (F. 187° unt. Zers.), dicke, hellgelbe Nadeln; c. *Acetylverb.*, $C_2H_3(N.C_2H_3O.C_6H_5)\langle[CO]_2\rangle NH$ (F. 200°, erweicht bei 190°, goldgelbe, rhombische Tafeln. Das Anilidosuccinimid liefert a. mittels Ammoniak das *Anilidosuccinamid*, $C_2H_3(NHC_6H_5)(CONH_2)_2$ (F. 175°, konz. Blättchen), b. beim Kochen mit Kalkmilch die *Anilidosuccinaminsäure*, $C_2H_3(NHC_6H_5)(CONH_2)(CO_2H)$, weifses Pulver. Des weiteren werden beschrieben: 1. *Anilidosuccinanil*, $C_2H_3(NH.C_6H_5)\langle[CO]_2\rangle NC_6H_5$ (F. 211°, weifse Nadeln, wird durch alk. Kali in Anilidobernsteinsäure, durch Salzsäure in Anilin und Fumarsäure zers.); 2. *Anilidosuccinanilamid*, $C_2H_3(NHC_6H_5)(CONH.C_6H_5)(CONH_2)$ (F. 200°, weifse Krystallwarzen); 3. *Anilidobernsteinsäureäthyläther*, (K. 214°, schwach gelbe Fl.); 4. *Anilidosuccindianilid*, $C_2H_3(NHC_6H_5)\langle[CONHC_6H_5]_2$ (F. 179°, Nadeln); 5. *Dianilidobernsteinsäureäthyläther*, $C_2H_3(NHC_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 152°, weifse Krystalle. (A. **252**. 158—70. 21/5. [6/2.] Greifswald.) WACHTER.

H. Bickel, *Über Derivate der Diphenylessigsäure und der Benzilsäure.* Vf. will aus Diphenylchloressigsäure, $(C_6H_5)_2.CCl.COOH$, durch Vermittelung des Cyanids, $(C_6H_5)CN.C.COOH$, die Diphenylmalonsäure, $(C_6H_5)_2C(COOH)_2$, gewinnen. Letzteres gelang noch nicht.

Diphenylchloressigsäureäthylester, $(C_6H_5)_2Cl.C.COOC_2H_5$, aus dem Chlorid durch

A. oder durch PCl_5 aus Benzilsäureester, Tafeln aus Chlf., F. 44—45°, l. in A., Ä., Chlf.; *Diphenylcyanessigsäureäthylester*, $(C_6H_5)_2C.<^{CN}_{COOC_2H_5}$, aus dem vorigen durch 24stünd. Erhitzen mit $Hg(CN)_2$, gelbliche Tafeln aus A., F. 59°, l. in Chlf.; *Tetraphenylbernsteinsäureester*, $^{C(C_6H_5)_2.COOC_2H_5}_{C(C_6H_5)_2.COOC_2H_5}$, aus dem Chlorester und Ag bei 120 bis 130°. nach 12 Stunden, F. 88—89°; *Tetraphenylbernsteinsäure*, $C_{28}H_{22}O_4$, F. 260 bis 262° unter Zers., unl. in W., ll. in A. und Ä. (über das Nitril s. **89**. II. 78); *Diphenylchloressigsäurechlorid*, $(C_6H_5)_2CCl.COCl$, s. KLINGER und STANDKE **89**. II. 79. Die *Ester* der *Benzilsäure* erhielt Vf. auch aus den betreffenden Alkoholen u. HCl-Gas. (B. **22**. 1537—39. 24/6. [13/6.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Haller, *Campher und Borneol aus Rosmarinöl, neue Methode zur Trennung von Campher und Borneol.* Um die Natur des Borneols aus Rosmarinöl festzustellen, hat Vf. zunächst den Rosmarincampher dargestellt, indem er das Öl der fraktionierten Destillation unterwarf. Die über 190° übergehenden Anteile geben beim Abkühlen beträchtliche Mengen des Gemenges von Campher mit Borneol, die durch Auspressen und Sublimieren mit Kalk gereinigt werden. Um das Camphol vom Campher zu trennen, bediente sich Vf. der Eigenschaft der Alkohole mit zweibasischen Säuren im Überschuſs saure, in Alkalien oder Alkalicarbonaten l. Ä. zu geben. Zu diesem Zwecke wurden 200 g des Rosmarincamphers mit ungefähr 120 g gepulverter Bernsteinsäure verrieben und das Gemisch 48 Stunden lang auf 140° erhitzt. Das Prod. wurde nach dem Erkalten mit Ä. behandelt, welcher den Campher und das saure Succinat des Borneols auflöste, während die Bernsteinsäure ungelöst blieb. Die ät. Lsg. gab nach mehrfachem Ausschütteln mit einer Na-Carbonatlsg. nur das saure Succinat ab. Die Carbonatlsg. wurde mehrfach mit Ä. gewaschen, um Spuren von Campher zu entfernen, dann von neuem mit Ä. geschüttelt. Nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels erhält man eine fettige Masse mit allen Eigenschaften des sauren Campholsuccinats. Statt dasselbe erst zu isolieren, kann man die alk. Fll. direkt mit Natron kochen u. das durch Verseifung gebildete Borneol abtrennen. Dasselbe wird durch Sublimation und Krystallisation aus PAe. gereinigt.

Die Krystalle ähneln denen des gewöhnlichen Borneols und schm. bei 207,5°. Der Campher des Rosmarins enthielt ungefähr 5% von diesem Camphol. Ein Teil dieses Prod. wurde in Campher umgewandelt, von welchem Rotation und der F. bestimmt wurde. Der Campher wurde ferner in Monobromcampher umgewandelt, und dieser fraktioniert krystallisiert. Man erhielt so zwei Arten von Krystallen, die einen bestehend aus linksdrehendem Monobromcampher, die anderen aus inaktivem. Der nach Einw. durch Bernsteinsäure erhaltene Campher enthielt kein Borneol mehr und veränderte sein Drehungsvermögen durch Behandlung mit konz. Salpetersäure nicht. Die Beobachtungen über den F. und α_D dieser Prodd. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	F.	α_D
Sublimierter Campher aus Rosmarinöl	—	+ 17°
Borneol aus diesem Gemenge	207,51°	— 23,59°
Dem Borneol entsprechender Campher	178,65°	— 29,60°
Monobromderivate aus dem Campher	76°	—124°
Krystalle, schm. bei	51°	0°
Campher des Rosmarinöls, frei von Borneol . . .	—	+ 21,7°
Derselbe nach Behandlung mit Salpetersäure . .	—	+ 21,05°

Der Linksmonobromcampher hat nicht ganz die gewöhnliche Drehung, welche —127° ist, es hängt dies jedenfalls von geringen Mengen eines Rechtsderivates ab, welche er enthält. Der reine Campher aus Rosmarin, hat ein geringeres Rotationsvermögen als der gewöhnliche Campher. Er ist also ebenfalls ein Gemenge von

Rechts und Links. Im allgemeinen läfst sich also aussprechen, dafs der Campher aus Rosmarinöl ein Gemenge von Rechtscampher u. Rechtsborneol mit Linkscampher und Linksborneol ist. (Cr. **108**. 1308—10. [24/6.*].) SACHSSE.

S. Forsling, *Über zwei β-Bromnaphtalinsulfosäuren* (vgl. **89**. I. 519). Dieselben sind aus der BRÖNNER'schen β_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure (**87**. 225 und 1145) und aus der β-Naphtylaminsulfosäure I (β_1-α_4, DAHL'sche Säure) durch BrH u. Cu_2Br_2 etc. erhalten. Aus der ersten wird *β_1-β_2-Dibromnaphtalin* erhalten, aus der zweiten *β_1-α_4-Dibromnaphtalin* (F. 75, H. II. 144),

β_1-β_2-Bromnaphtalinsulfosäure, all. in W., $C_{10}H_6BrSO_3K + {}^1/_2 H_2O$, $C_{10}H_6BrSO_3NH_4$; *Bromid*, $C_{10}H_6BrSO_2Br$, Prismen aus Ä. u. Chlf., F. 118°, ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Lg. u. Ä.; *Amid*, $C_{10}H_6BrSO_2NH_2$, Nädelchen, F. 207°, ll. in A.; *β_1-β_2-Dibromnaphtalin*, $C_{10}H_6Br_2$, Tafeln aus Ä. u. Chlf., F. 158°, ll. in Lg., Ä. u. Chlf., wl. in A., entspricht dem *ε-Dichlornaphtalin*, F. 136°, wahrscheinlich von JOLIN (H. II. 30) neben β-Dibromnaphtalin (F. 80,5°) durch Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfonsäure aus unreinem, vermutlich die β-Verb. enthaltendem, α-Bromnaphtalin erhalten; *β_1-α_4-Bromnaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6BrSO_3K + H_2O_2$; *Bromid*, $C_{10}H_6BrSO_2Br$, Nadeln aus Chlf., F. 151°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Lg. und Ä. (B. **22**. 1400—3. 24/6. [24/5.] Upsala. Univ.-Lab. WAGNER.

A. W. Gerrard u. W. H. Symons, *Ulexin*. Wird Ulexin, das aus den Samen von Ulex europæus gewonnene Alkaloid, rasch erhitzt, so schm. es bei 175° unter Zers.; findet die Erwärmung im Vakuum allmählich in einem Bade von syrupöser Phosphorsäure statt, so schm. es bei 151° und kann bis 225° längere Zeit erwärmt werden, ohne sich wesentlich zu zers.; dabei setzt sich eine kleine Menge fedriger Krystalle an den kühleren Teilen der Röhre ab. Ulexin ist eine starke Base, fällt Chinin, Cocaïn und Strychnin aus den Lsgg. ihrer Salze und zers. auch Ammoniumsalze; es löst sich in konz. HNO_3 und in H_2SO_4 ohne Färbung; fügt man zur Lsg. in konz. HNO_3 auf einem Schälchen einen Tropfen H_2SO_4, so bildet sich rings um denselben ein gelber oder roter Ring. Mit Eisenchlorid giebt Ulexin und seine Salze eine rote Färbung, welche bei Erwärmung verschwindet. Wird zur Lsg. des Ulexins in Chlf. Brom gefügt, so entsteht zuerst ein weifser Nd., der wahrscheinlich aus Monobromulexin besteht und auf Zufügung von mehr Brom in einen orangefarbenen Körper, von der Zus. $C_{11}H_{11}Br_3N_2O$, also Tribromulexin übergeht. Die Base selbst hat die Zus. $C_{11}H_{14}N_2O$, ihr Platinsalz, $2C_{11}H_{14}N_2O.H_2PtCl_6$, ist unl. in A., wl. in W., ihr Goldsalz hat die Zus. $C_{11}H_{14}N_2O.HAuCl_4$. Mit alk. Permanganatlsg. erhitzt, spaltet das Ulexin nur ${}^2/_3$ seines N. in Form von HN_3 ab. Physiologisch wirkt Ulexin in kleinen Mengen als starkes Diureticum, in gröfseren verursacht es zeitweilige Unterdrückung der Urinausscheidung; es ist ein Nerven- und Muskelgift, hebt den Blutdruck und wirkt am stärksten als respiratorisches Gift.

Im Rückstand von der Reinigung des Ulexins befindet sich eine zweite Base, die krystallinische Salze liefert, von der aber noch nicht genug für eine genaue Untersuchung dargestellt werden konnte. (PTr. [3.] **991**. 1029—30.) BODLÄNDER.

Samuel R. Phillips, *Synthese des Caffeïns*. Harnsäure ist nach des Vf.'s Auffassung keine Säure, sondern ein Amid oder Ureid wie Xanthin, Guanin, Carnin, und ihr Analoges im Pflanzenreich ist das Theobromin und Caffeïn. Vf. hat in seiner früheren Mitteilung gezeigt (**89**. II. 179), dafs die von BEHREND & ROOSEN (**89**. I. 784) vollzogene Synthese der Harnsäure erklärt werden kann durch Entziehung der Elemente des W. aus einem Ureid, wobei der Harnstoff in Cyanogen übergeht. In analoger Weise mufs sich auch Theobromin aus einem Dimethylmalonylharnstoff durch Aufnahme von Harnstoff und Entziehung der Elemente des W. darst. lassen, wobei als Zwischenprod. ein Homologes der Pseudoharnsäure auftritt; ebenso müfste

Caffeïn aus einem Trimethylmalonylharnstoff gebildet werden können. (ChN. **59**. 305.) BODLÄNDER.

E. Claasen, *Cephalanthin, ein Bitterstoff.* Die Cephalanthusrinde (zu den Cinchoneen gehöriger Strauch, Cephalanthus occidentalis, button bush oder swamp dogwood), welche nach HARTAN neben einer fluoreszierenden Säure einen saponinartigen Körper, Gerb- und Bitterstoff enthalten soll, wird zur Darst. des letzteren mit Kalk digeriert und die Filtrate mit CO_2 behandelt. Der Bitterstoff kann aus der Fl. dann mit HCl ausgefällt werden und wird durch A. und Ä. gereinigt. Er ist amorph, swl. in k. u. h. W., ll. in A. und starkem Ä., zeigt die Eigenschaften einer Säure und giebt, mit HNO_3 erwärmt, eine gelbe, mit konz. H_2SO_4 eine orange, dann braunrote und rotbraune Färbung. Verd. H_2SO_4 spaltet das Cephalanthin augenscheinlich unter Bild. von Zucker. (Pharm. Rundschau N.-Y. 131; PZtg. **34**. 384. 22/6.) PROSK.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. P. Fokker, *Über das Milchsäureferment.* Nach der Meinung des Vf's. ist die Rolle, welche die Pilze bei der Säuerung der Milch spielen, nur eine sehr untergeordnete, wie derselbe an zwei Versuchsreihen darzuthun sich bestrebt. Vielmehr muſs man dem Caseïn eine hervorragende Rolle bei Säuerungsprozessen zuerteilen. Um festzustellen, auf welche Weise das Caseïn wirksam ist, hat Vf. weitere Verss. angestellt, u. zwar zunächst mit einer Reihe von Eiweiſskörpern. Letztere besaſsen alle die Fähigkeit, die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure zu fördern. Selbst das Erhitzen auf ca. 100° hebt diese Wirk. der Eiweiſskörper nicht auf. Beim Caseïn fördert sogar noch die längere Erhitzung die Säure bildende Fähigkeit, analog dem Verhalten der Wirk. des Protoplasmas. Vf. hält diese Fähigkeit, die Säureproduktion zu steigern, für eine tierischen Substanzen eigentümliche, aber uns noch bezüglich ihrer Natur unbekannte Erscheinung, die er „Lebenserscheinung" nennt. „Die Bakterien der Milch geben nur die Anregung zur Fermentation, das Caseïn ist der eigentlich fermentierende Körper." (FM. **7**. 401—9. 1/6. Groningen.) PROSKAUER.

Martinand, *Über die alkoholische Gärung der Milch.* Dieselbe erfolgt durch die von DUCLAUX u. ADAMETZ beschriebenen Hefen, ohne Koagulation zu bewirken. Vf. hat indes gefunden, daſs unter gewissen Umständen alkoh. Gärung des Zuckers und Koagulation der Milch gleichzeitig durch alle Hefen, auch die von DUCLAUX erfolgen können. Sät man in eine 10%ige Lsg. von Glykose oder Maltose, der man eine variable Menge Milch von 10—80% hinzugesetzt hat, die Hefe von DUCLAUX oder eine der folgenden Saccharomycesarten: cerevisiae, ellipsoideus, pastorianus, apiculatus ein, so koaguliert die Milch zwischen 17—160 Stunden. Dieselben Erscheinungen treten auch ein, wenn man die genannten Zucker durch Saccharose ersetzt, mit Ausnahme indes von S. apiculatus, ein weiterer Beweis für das Fehlen des Invertins in den Kulturen des letzteren. Die Koagulation wird nicht durch die sauren Prodd. der Gärung bewirkt. Vf. hat in reine Milch oder in Milch, welche 20, 35, 60, 70, 80 und 90% W. enthielt, die DUCLAUX'sche Hefe eingesät und die Zeit, die zur Koagulation nötig war, bestimmt. Dieselbe erfolgte bei reiner Milch und bei solcher mit 20% gar nicht, ebensowenig bei Milch mit 80 und 90% W. Bei Milch mit 35% nach 95 Stunden, von 60% nach 56 und von 70% nach 54 Stunden. Letztere Lsgg. koagulieren also um so langsamer, je gröſser die Menge der Milch ist. Um alle diese Lsgg. zu koagulieren muſs man sie an Zucker anreichern. Nachdem zu denselben Lsgg. 10% Zucker hinzugefügt war, koagulierten sie um so schneller, je verdünnter sie waren. Die reine Milch mit 10% Zucker nach 155 Stunden, die mit 90% W. und 10% Saccharose versetzte schon nach 55 Stunden. S. cerevisiae giebt ähnliche Resultate. (Cr. **108**. 1067—69. [20/5.*].) SACHSSE.

Martinand, *Vergleichende Untersuchungen über die Gärung mit verschiedenen Hefen.* Die Unterss. haben den Zweck, festzustellen, ob man bei Verwendung von Weinhefen reinere Alkohole erhält als mit Preßhefen. Es wurden zu diesem Zwecke nach den Methoden von KOCH und von HANSEN verschiedene auf Trauben oder in Most gesammelte Hefen isoliert und in Zuckersaft gesät. Zum Vergleich wurden bei anderen Verss. die gewöhnlichen Hefen der Brennereien angewandt. Es treten allerdings Unterschiede hervor, indes sollte, nach dem Urteil des Vf.'s, in der Industrie die Reinheit der Alkohole vielmehr durch eine vollkommene Rektifikation als durch Anwendung einer besonderen Hefe zu erreichen gesucht werden. (JPCh. [5.] **19**. 515—20. Juni.) SACHSSE.

E. Salkowsky, *Über Zuckerbildung und andere Fermentation in der Hefe.* (Z. **13**. 506—38. 20/6. — C. **89**. I. 591.) SACHSSE.

Ladislaus v. Udránszky, *Studien über den Stoffwechsel in der Bierhefe.* Nach PASTEUR steht die Bildung des Glycerins und der Bernsteinsäure bei der Gärung in keinem engeren Zusammenhang mit der Hefezelle wie die Bildung von CO_2 und A., d. h. sie entstehen nicht aus der Substanz der Hefe, sondern wie die letzteren Prodd. aus dem Zucker. Manche Erfahrungen sprechen aber dafür, daſs die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure vielleicht doch auch in den Kreis der bei dem Stoffwechsel der Hefezellen verlaufenden Prozesse mit hingehört. Nimmt man an, daſs die Hefezellen den Zucker in sich aufnehmen und ihn in CO_2, A., Glycerin und Bernsteinsäure zerlegen, so ist es schwer, einzusehen, warum relativ mehr Glycerin u. Bernsteinsäure aus dem Zucker neben der CO_2 und dem A. entstehen, wenn bei der Gärung nur wenig Hefezellen beteiligt sind, als in den Fällen, wo das Verhältnis der Hefe zum Zucker für die Gärung günstiger ist. Ist die Bildung des Glycerins u. der Bernsteinsäure nur auf eine chemische Spaltung des Zuckers zurückzuführen, so findet man schwierig eine Erklärung dafür, warum der Zucker bei der Spaltung auſser der CO_2 das eine Mal mehr, und das andere Mal weniger Glycerin und Bernsteinsäure liefert. Die Erklärung wird viel leichter, wenn man die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure mit der Hefesubstanz selbst in näheren Zusammenhang bringt.

Es kommt also zur Entscheidung dieser Frage darauf an, zu zeigen, daſs die Hefe Glycerin auch dann zu produzieren vermag, wenn ihr Stoffwechsel ein sehr langsamer ist, sie keinen assimilierbaren C zur Nahrung hat, und wenn auch sonst die Möglichkeit einer alkoh. Gärung nicht vorliegt. Es wurde hierzu eine untergärige Hefe benutzt, welche sehr rein und entwickelungsfähig war. Dieselbe wurde mit W. sorgfältig ausgewaschen, ausgepreſst und enthielt keinen Zucker, dagegen etwas (0,05% Glycerin) wahrscheinlich in den Zellen eingeschlossen. Mit dieser Hefe wurden nun folgende Verss. angestellt. Ein abgewogenes Quantum derselben, mit bekanntem Glyceringehalt, wurde in W. verteilt, dem so viel A. zugesetzt wurde, daſs die Fl. in dem ersten Vers. 12%, in dem zweiten 8% A. enthielt, während der dritte Vers. ohne Zusatz von A. blieb. Die Fll. blieben dann bei 16—18° 23, 12, bez. wieder 23 Tage lang stehen. Die Vermehrung des Glycerins in den beiden ersten Verss. betrug 116, bez. 137%, die Abnahme desselben in dem letzten dagegen 286%. Jedoch erklärt sich dieses Resultat aus der während des Vers. eingetretenen Fäulnis.

Nach den obwaltenden Verhältnissen konnte das bei den ersten Vers. neugebildete Glycerin nur aus der Substanz der Hefe selbst entstanden sein. Es muſs also entweder durch den Stoffwechsel der Hefe gebildet worden sein, oder es ist aus Prozessen hervorgegangen, die mit dem Zerfall von Hefezellen verknüpft sind. Hätte dabei eine Selbstgärung stattgefunden, so wäre notwendig eine reichliche CO_2-Entwickelung wahrnehmbar gewesen. Da dies nicht der Fall war, so ist auch an eine Selbstgärung nicht zu denken, und es geht also aus diesen Verss. hervor, daſs die Bildung von Glycerin mit der alkoh. Gärung nicht zusammenhängt, indem eine

Produktion von Glycerin auch dann eintritt, wenn die Möglichkeit einer alkoh. Gärung nicht vorliegt. Die Bildung von Glycerin steht vielmehr in naher Beziehung zu dem Stoffumsatze in der Hefezelle.

Je länger die Hefe mit irgend einer Fl. in Berührung bleibt, um so mehr Glycerin kann sie an die Fl. abgeben, wie Vf. durch zwei weitere Verss. nachweist. Bei dem letzten derselben, der über 13 Monate dauerte, war die Hefe ohne Fäulniserscheinungen zuletzt abgestorben, wobei die Vermehrung des Glycerins 355% betrug. Es wird dadurch gezeigt, dafs beim Absterben der Hefezellen Glycerin frei gemacht wird, während eine Bildung von CO_2 hierbei nicht stattfindet. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Quelle des beim Stoffwechsel oder beim Zerfall der Hefezellen frei werdenden Glycerins in ihrem Lecithingehalt zu suchen ist. (Z. **13**. 539—51. 20/6.)

SACHSSE.

A. Lübbert, *Über Bakterien.* (Forts. **89**. II. 44.) Vf. beschreibt im II. Kapitel den *„mikroskopischen Nachweis und die Färbungstechnik"*, wobei die Anwendung des Mikroskops und spezieller Teile desselben (der Ölimmersion, des ABBE'schen Beleuchtungsapparates etc.) dargethan wird, die Herstellung ungefärbter und gefärbter Präparate, die Beobachtung im hängenden Tropfen und dergl. mehr.

Das III. Kapitel behandelt *die Lebensbedingungen der Spaltpilze und die Methode der Reinkultur.* Hierbei werden die für Bakterien notwendigen Nährstoffe angeführt, das Verhalten der Bakterien dem Sauerstoff (Aërobe, Anaërobe) und der Temperatur gegenüber geschildert, der Abschwächung der Virulenz einiger Arten durch hohe Temperaturen Erwähnung gethan und schliefslich der Einfluſs des Druckes u. der Feuchtigkeit auf das Wachstum auseinander gesetzt. Es folgt hierauf die Besprechung der Reinkultur auf festen Nährböden (Pepton-Fleischwasser-Gelatine, Agar, Blutserum) die verschiedene Art der Anlage von Kulturen [Stichkulturen, Strichkulturen etc.], Verwendung der Thermostaten und die Trennung der einzelnen Keime aus Keimgemischen. Zum Schlusse giebt Vf. folgenden Schlüssel für die Bestimmung der Mikrokokkenarten:

- **Die Nährgelatine (5%) wird bei der Kultur nicht verflüssigt**
  - **Kolonien weifs**
    - Kolonien klein, nicht konfluierend, langs. wachsend
      - *Streptococcus pyogenes*
      - *Streptococcus erysipelatus*
      - *Streptococcus pyogenes malignus*
      - *Streptococcus articulorum*
      - *Streptococcus septicus*
    - Kolonien konfluierend üppig wachsend
      - Kokken regellos gelagert
        - *Micrococcus candicans*
        - *Micrococcus ureae*
        - *Micrococcus cereus albus*
      - Diplokokken, den Gonorrhoekokken ähnlich
        - *Diplococcus lacteus faviformis*
        - *Diplococcus albicans amplus*
        - *Diplococc. albicans tardissimus*
      - Kokken zu vieren, Sarcine ähnlich gelagert
        - *Micrococcus tetragenus*
  - **Kolonien gelb**
    - Kolonien bilden erhabene Tröpfch.
      - *Micrococcus cereus flavus*
      - *Micrococcus flavus tardigradus*
      - *Diplococcus citreus conglomeratus*
      - *Sarcina lutea*
    - Kolonien bilden flache Auflagerungen
      - *Micrococcus versicolor*
  - **Kolonien rot**
    - Zinnoberrot
      - *Micrococcus cinnabareus*
    - Rosafarben
      - *Micrococcus roseus.*

Die Nährgelatine wird verflüssigt:
- Kolonien weiß: *Staphylococcus pyogenes albus*; *Micrococcus ureae liquefaciens*
- Kolonien gelb:
  - Langsam verflüssigend, die Gelat. wird breiartig: *Micrococcus flavus desidens*
  - Die Gelatine wird vollkommen flüss.:
    - Die Kolonie bleibt auf das Zentrum des Verflüssig.-Bezirks beschränkt: *Staphylococcus pyogenes aureus*; „ „ *citreus*; *Diplococcus subflavus* (große Diplokokken)
    - Es bilden sich sekundäre Ringe von Kolonien in der Peripherie des Verflüssigungsbezirkes: *Micrococcus coronatus* (scharf konturierter Ring); *Micrococcus radiatus* (strahlenförmiges Wachstum); *Micrococcus flavus liquefaciens* (unregelmäßig begrenzter Ring)

Kein Wachstum auf Nährgelatine bei 22° . . . . *Micrococcus Gonorrhoeae.*

Im IV. Kapitel ist betitelt das „Studium der Lebensbedingungen und Lebensäußerungen einer Reinkultur und die wichtigsten für den Menschen pathogenen Bakterien". Hier wird auf die Nutzanwendung der KOCH'schen Methoden für die Beurteilung der allgemeinen Lebenssubstrate, Luft, Boden und W., hingewiesen, und dann geht Vf. auf die Stoffwechselprodd. der (spez. pathogenen) Bakterien über. Hierbei hebt er die Thatsache hervor, daß, obwohl durch Veränderungen der Ernährungsbedingungen auch ein abweichendes biologisches Verhalten erzielt werden kann und dann die Stoffwechselprodd. der Bakterien in weiten Grenzen schwanken, doch bei gleichen Nährböden von einer bestimmten Bakterienart stets die gleichen Umsetzungsprodd. geliefert werden, und daß jede Art sich dadurch besonders charakterisiert, daß sie ein gegebenes Nährsubstrat konstant in eigentümlicher Weise zerlegt. Es wird alsdann die Litteratur der Ptomaïne (PANUM, NENCKI, BRIEGER) besprochen u. schließlich auf die pathogenen Bakterien eingegangen. Die wichtigsten, für den Menschen als pathogen bekannten Mikroorganismen sind folgende: I. Mikrokokken: Staphylococcus pyogenes aureus, pyogenes, Streptococcus erysipelatus und Micrococcus Gonorrhoeae; II. Bacillen: Bac. Anthracis, Oedematis maligni, Typhi abdom., Pneumoniae, Tuberculos., Mallei, Cholerae asiat. Auf die Beschreibung dieser Bakterien u. der dabei auftretenden Infektionserscheinungen geht Vf. noch näher ein. Hierbei wird auch der Nachweis der Bakterien in den Organen und besonders der Tuberkelbacillen im Sputum eingehend beschrieben. (PCH. **30**. 349—55. 363—67. 379—84. 393—97. 409—15. 27/6. u. 5/7.) PROSKAUER.

Die drei edlen Käsepilze *französischer und englischer Delikatessenkäse.* Der erste ist *Penicillium glaucum*, der zweite der *Mucor racemosus*, welcher beim Reifen des Roquefort eine wichtige Rolle spielt. Der dritte Pilz ist die Ursache der glänzend roten Flecken auf der Rinde gewisser Käsesorten und heißt *Oidium aurantiacum.* Er soll nur ein besonderes Stadium des *Oidium lactis* sein und bildet sich auf dem Briekäse, aber nur, wenn die Masse nicht bereits zu sauer ist und noch nicht stark gärt. (Molk.-Z. **2**. 522; VNa. **3**. 359—60.) PROSKAUER.

P. G. Unna, *Flora dermatologica.* (Unter Mitwirkung von D. v. SEHLEN und P. TÄNZER.) In dieser Fortsetzung (**88**. 976) beschreibt Vf. Fadenpilze mit Abschnürung von Sporenketten auf unverzweigten oder verzweigten atypischen Fruchtträgern. (MDr. **8**. 562—66.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Lüdecke, *Über Axinit im Harze und die chemische Zusammensetzung desselben.* Die verschiedenen Vorkommnisse der Harzer Axinite finden sich vorwiegend auf Diabasen und sind mit diesen, wie LOSSEN das schon hervorhob, an den Kontaktbereich des Granites gebunden, so diejenigen von Treseburg, Wormke, Bosleich, den Lindenthälern (zwischen Treseburg und Thale), vom Bergmannstroster Umbruch; nur das Vorkommen vom Steinsberg und Pferdekopf liegt weit entfernt vom Granit. Das ältest bekannte Vorkommen ist jenes von Treseburg, welches auf einer 0,3 m mächtigen Kluft im Diabas aufsetzt und mit Quarz, Kalkspat, Bitterspat, Amianth und Katzenauge vergesellschaftet ist. Er findet meist in der gewöhnlichsten Form (cf. NAUMANN-ZIRKEL XII. Aufl.). Unter reichlichem vom Vf. gesammelten Materiale wurde ein flächenreicheres Kryställchen entdeckt, dem von G. v. RATH aus der Dauphiné abgebildeten ziemlich ähnlich (Pogg. An. **128**. Tfl. 1. Fig. 1.). Der Axinit von Wormke, pflaumenblau, zum Teil grün mit einem Stich ins Blaue, wird von Granat, Prehnit und einem gelben Mineral begleitet, derjenige vom Bergmannstroster Umbruch von Kalkspat, Apophyllit, Datolith, gelben Granat, bez. von Epidot, Albit, Granat und Kalkspat; der Datolith sitzt zum Teil auf dem Axinit. Hieran schliefst sich die Mitteilung über ein neues Axinitvorkommen aus dem Radauthale. Dasselbe stammt aus den vom Gabbro umschlossenen, in Marmor umgewandelten Kalkblöcken u. tritt auf mit grünem, leicht schmelzbarem Augit u. lichtgelbem Granat. Der durch HCl aus seiner Umwachsung isolierte Axinit besitzt neben gerundeter, fettglänzender, wie angeätzt erscheinender Oberfläche auch noch glasglänzende Krystallflächen, welche bestimmt wurden zu: $(\bar{1}10)$, $(\bar{2}01)$, $(\bar{1}32)$, $(\bar{1}\bar{3}2)$, $(\bar{5}\bar{3}1)$. BAUMERT führte eine chemische Analyse aus, welche folgendes höchst bemerkenswerte Resultat ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	K_2O	H_2O	B_2O_3
39,26	14,46	2,62	3,65	**29,70**	1,90	2,80	0,25	1,22	4,91.

Auffällig ist der bisher von Axinit nicht bekannte hohe CaO-Gehalt.

Aus der Analyse wird nachfolgende Formel abgeleitet, welche darthut, dafs der Axinit zu den Orthosilikaten gehört:

$$H_4(Mg^{20}/_{17}Fe^{25}/_{17}Ca^{250}/_{17})Si_{11}O_{44}(Al^{18}/_5Fe^2/_5B_2)Si_3O_{33}.$$

(In vorstehender Formel scheint ein Druck- oder Rechenfehler untergelaufen zu sein, da die Summe der Brüche der zweiwertigen Elemente keine ganze Zahl liefert. D. Ref.) (ZHa. **72**. 1—16. Halle a. d. Saale. Min.-Inst. Mai.) SAUER.

A. Cathrein, *XII Beiträge zur Mineralogie Tirols. Turmalin* aus dem Chloritschiefer von Fürtschlägl in 4—8 cm langen und 1 cm dicken Krystallen. *Apatit* von Floitenthal vergesellschaftet mit rötlichbraunem Epidot (den der Vf. irrigerweise als Thulit bezeichnet, obwohl TSCHERMAK bereits auf das Falsche dieser Bezeichnung für den sogenannten Zillerthaler Thulit hinwies. Thulit ist rosenrot gefärbter Zoisit, also rhombisch. D. Ref.); Floitenthaler *Desmin*, der teils in Gesellschaft von Calcit, Periklin, Adular, grünen Glimmer und Chlorit in faserigen Strahlenbüscheln, teils auf Apatit aufsitzt; *Laumontit* aus der Floite, ein neuer Anbruch, durch Reinheit und Gröfse seiner Krystalle ausgezeichnet und mit wasserhellen Calcittafeln durchwachsen. Mit genanntem Desmin und Laumontit finden sich eigentümlich aggregierte, an den Basisflächen, parallel der Brachyaxe und gleichsinnig gegen die Makroaxe geneigte radförmige Verwachsungen von *Prehnit*. *Amphibol von Roda* mit einer bisher an demselben nicht beobachteten Fläche mit Anlegegoniometer u. Papierwinkel gemessen: $\infty P5$ (150). Neue *Granatkrystalle* von *Monzoni*, welche die Würfelfläche an der Kombination von ∞O und $2O2$ zeigen und mit Chabasit vergesellschaft sind; neues *Pectolith*vorkommen ebenfalls vom Monzoni unter dem Fundort des Idokras, ferner

eigentümlich säulenförmig verzerrte Pyrite von ebendaher, die als eine Kombination von $\frac{\infty 02}{2}$; $\frac{402}{2}$, $\infty O\infty$, O, $\frac{-\infty 04}{2}$, ein achtseitiges Prisma mit zugespitzten Enden in der Verzerrung darstellen. Diese Pyrite finden sich mit blätterigem Eisenglanz in Calcit.

Flächenreicher Grossular von Le Selle; zu dem Rhombendodekaeder ∞O und dem gewöhnlichen Ikositetraeder 202 treten noch zwei 48flächner: $40^4/_5$ u. $^{10}/_3O^{10}/_7$, so daſs diese bis 0,5 cm im Durchmesser haltenden Krystalle, welche in Begleitung von himmelblauem Calcit auf derbem Grossular sitzen, 132 Flächen aufweisen. Letztgenannte Fläche ist für das tesserale System neu. *Neues Triakisoktaeder am Pleonast von Monzoni.* Die Krystalle sitzen in Drusenhöhlen von derbem und krystallisiertem Fassait, Calcit und Brandisit von der Form $^7/_6O$, welche sowohl neu für die Spinellgruppe als auch für das tesserale System ist. *Pseudomorphose von Quarz nach Apophyllit* aus dem Fassathal, bisher nur einmal an einer Stufe des Hofmineralienkabinettes zu Wien beschrieben. Der genauere Fundort ist nach dem Vf. die Alpe Valle (vor der Alpe Campezzo) wo die bekannten Chalcedon-, Hornstein- und Jaspisausscheidungen im Augitporphyr vorkommen. Die Pseudomorphose ist tafelig, zuweilen kubisch; die Quarzfüllmasse dicht krystallin, fettglänzend, weiſslichgrau bis violett, während die Oberfläche eine rote Farbe hat; sie erreichen an der längsten Seite 4 cm Länge; zuweilen werden sie von traubigem Chalcedon und krystallisiertem Quarze, seltener auch von Heulandit überrindet, während kleine Hohlräume derselben nicht selten von einem kreideweiſsschuppigen Minerale, wohl Laumontit, erfüllt werden. (Tsch. 10. 387—402. 1/3. Innsbruck.) SAUER.

A. Nantier, *Über die Anreicherung der Phosphate in der Kreide und über den Ursprung des phosphatreichen Lagers von Beauval.* Durch einfaches Schlämmen der phosphatführenden Kreide gelingt es sehr leicht, ein hochprozentiges Prod. zu erhalten, wie nachfolgende Analysen beweisen 1. der Kreide von Beauval, 2. jener von d'Hardivillers. 3. Zum Vergleich die Zus. des natürlichen hochprozentigen Phosphates von Beauval.

	1.	2.	3.
Ursprünglicher Phosphatgehalt . .	23,00	15,80	—
Kalkphosphat	46,18	52,39	80,90
$CaCO_3$	48,93	42,08	5,51
$CaFl_2$	2,15	2,30	3,85
Al_2O_3	0,11	0,39	0,38
Fe_2O_3	0,63	1,01	0,61
$CaSO_4$	—	—	1,70
MgO	—	—	0,19
SiO_2	—	—	0,45
Organ. Subst.	—	—	2,71
Überschüss. CaO	—	—	3,80
Jod	Spur	Spur	Spur

Vf. schlieſst, daſs die natürlichen hochproz. Phosphate innerhalb der Kreideterrains analog durch nachträgliche Schlämmung, vielleicht unter Einw. CO_2 haltiger W., entstanden sind. (Cr. **108**. 1174—75. [3/6.*].) SAUER.

U. Le Verrier, *Über einige Gesteine der „Maures".* Dieselben gehören zu den älteren basischen Eruptivgesteinen und sind: ein Lherzolith im Gneise aufsetzend (nahe bei Vaucron), aus Olivin und Hypersthen bestehend, beide stark verwandelt, ersterer in Serpentin, letzterer in Talk. Ferner bei St. Maxime ein aus Anorthit und diallagart. Augit bestehender Diabas mit Ophitstruktur, der in einem Amphibolit überzugehen scheint. Doch finden sich daneben auch echte archäische granatführende

Amphibolite. In diesen bildet der Granat den Mittelpunkt weifser Knötchen, die im übrigen aus Actinolith und Feldspat bestehen. Ausgesprochen schieferige Amphibolite sind mit Pyroxeniten verbunden, deren Augit diabasisch ist; diese gehen in Serpentine über. Daneben finden sich noch Serpentinmassen, die nicht in direktem Verbande mit Amphibolithen stehen, als ursprüngliche Überreste Diallag u. Hypersthen führen und, da sie zu Gneis in durchgreifender Lagerung sich befinden, auf Eruptivgesteine zu beziehen sind. (Fundorte: Molle und Cavalaire.) In den Serpentinpartien führenden Diabasen stellt sich reichliche Epidotentwickelung und Ausscheidung von Quarz in Gängen ein. (Cr. **108.** 1175—77. [3/6.*].) SAUER.

E. Ludwig, *Die Mineralquellen Bosniens.* Vf. hat die erst seit der Okkupation durch Österreich ihrer geographischen Lage noch näher bekannt gewordenen Mineralquellen Bosniens, 32 an der Zahl, alle selbst aufgesucht und das Material zur Unters. entnommen. Diese Quellen sind zum Teil von den Bosniaken schon von alters her als Heilquellen geschätzt worden.

1. *Die Therme von Ilidže bei Sarajevo*, in 499 m Meereshöhe der Ebene von Sarajevo, welche zu oberst aus jungen Schottern, darunter aus Tertiärschichten gebildet wird. Diese bilden ein grofses Senkungsfeld in dem mesozoischen Kalkgebirge; die den Südrand dieses Beckens begleitenden, geradlinig angeordneten Kohlensäuerlinge sind Beweise für diese Bruchlinien. Das Thermalgebiet von Ilidže bei Serajevo hat eine Ausdehnung von etwa 20 Hektaren; innerhalb desselben ist eine bis 7 m mächtige Kalksinterschicht abgelagert. Die Temperatur des Thermalwassers beträgt an verschiedenen Stellen 39—57° C. Im Sinter fand sich eingeschlossen ein römisches As aus der Zeit des Ant. Pius 138—161 n. Chr. Das frisch geschöpfte Thermal-W. ist klar, farblos, riecht nach H_2S und trübt sich nach kurzer Zeit. Das in der Quelle frei aufsteigende Gas ist freie CO_2. Das Thermal-W. ist der Analyse 1 zufolge ausgezeichnet durch beträchtlichen Gehalt an Na_2SO_4, $CaCl_2$, Calciumdicarbonat und freie CO_2.

2. *Der Säuerling von Kiseljack*, 37 km. nordwärts von Sarajevo entsteigt nahe dem Bruchrande des vorbezeichneten Tertiärbeckens. Dieser Säuerling ist infolge der mit ausströmenden Gase (reiner CO_2) in lebhaft sprudelnder Bewegung an seiner Austrittsstelle.

3. *Die Säuerlinge in der Nähe von Žepče* entspringen der Grenzregion zwischen Flysch und Serpentin einerseits und Tertiärablagerungen andererseits. 3a. Derjenige von Bistrica, ebenfalls reichlich Kalksinter absetzend, ist noch charakteristisch durch die überaus beträchtlichen CO_2-Mengen, welche teils mit dem W. ausströmen, teils dem Moorboden der Umgebung entsteigen. Die Quelltemperatur betrug am 4. Aug. 1886 18° C. Dieser Säuerling zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an Magnesiumdicarbonat aus. — 3b. *Der Eisensäuerling von Orahovica*, frisch geschöpft klar, 11° C., nach kurzem Stehen scheidet sich Eisenhydroxyd aus. — 3. *Der Säuerling von Ljeskovica und die sogenannte Giftquelle*, etwa eine Stunde von Bistrica entfernt. Quelltemperatur 21° C. am 22. Aug. 1887, das frisch geschöpfte W. schwach opalisierend; schwache Entwickelung freier CO_2. Die sogenannte Giftquelle ist nichts als eine CO_2-Gasquelle. — 4. *Die Rječičaquelle bei Maglaj*; Temperatur am 3/8. 1886 14,4° C., entwickelt freie CO_2 u. riecht zeitweise schwach nach H_2S. Das der Quelle frei entströmende Gas ergab: CO_2 = 58,62%; O = 0,23; N = 14,15.

	1.	2.	3a.	3b.	3c.	4.	5.
K_2SO_4	0,344	0,625	0,179	0,018	0,172	0,398	0,043
$Na_2B_2O_4$	0,053	0,007	—	—	0,124	0,036	—
$SrSO_4$	0,030	0,069	$CaSO_4$	0,020	—	—	—
Na_2SO_4	8,191	15,692	0,889	0,282	0,975	0,552	0,027
NaCl	0,144	—	1,157	0,158	5,77	1,589	0,026
$CaCl_2$	5,100	2,712	—	—	—	—	—

	1.	2.	3a.	3b.	3c.	4.	5.
Unterschwefligs. Ca . .	0,019	—	—	—	—	—	—
Calciumphosphat . . .	0,013	0,017	0,007	—	0,009	0,015	—
Calciumdicarbonat . .	10,666	27,707	6,104	0,848	5,649	1,305	0,262
Magnesiumdicarbonat .	4,547	10,915	25,489	0,582	39,843	15,860	0,922
Eisendicarbonat . . .	0,077	0,236	0,232	1,360	0,193	0,038	1,256
Mangandicarbonat . .	—	0,007	0,038	—	—	0,003	—
Natriumdicarbonat . .	—	—	0,361	—	0,638	14,609	0,061
Strontiumdicarbonat .	—	—	—	—	—	0,005	—
Al_2O_3	0,012	0,002	0,006	—	0,004	0,0017	—
SiO_2	0,485	0,169	0,964	0,232	0,958	0,475	0,376
H_2S	0,039	—	—	—	—	—	—
CO_2	4,946	18,339	18,127	17,431	9,388	16,284	10,709
Li, Mn, NH_3	Spuren	Sp.	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Organ. Subst.	0,152	0,204	0,004	0,303	0,029	0,078	0,117

5. *Der Eisensäuerling von Sokkovac*, ebenfalls an der Grenze des Flysch- und Serpentingebietes gegen das Tertiärgebiet gelegen, hat eine Temperatur von 24° C., entbindet unter Blasenwerfen freie CO_2, scheidet nach kurzer Zeit Eisenhydroxyd ab. — 6. *Säuerling von Dragunje*, 15° warm, scheidet beim Stehen Erdcarbonate ab. Das der Quelle frei entströmende Gas hat die Zus.: Grubengas: 13,80; N: 23,10; CO_2: 63,10. 7. *Säuerling von Kiseljak bei D. Tuzla*, an der Grenze zwischen marinem u. Süßwasserneogen entspringend, liefert pro Minute ca. 50 l, entbindet unter Blasenwerfen Gase, welche bestehen aus: CO_2: 43,42%; N: 56,58%; trübt sich beim Stehen unter Ausscheidung von Erdcarbonaten. — 8. Die Jodquelle von Navioci bei Han Šibošića tritt im jüngeren Flyschsandsteine mit einer Temperatur von 14° C. unter sporadischem Blasenwerfen hervor. Die Zus. des Gases lieferte: CH_4 = 70,16%; CO_2 = 1,03; N = 28,81.

	6.	7.	8.
K_2SO_4	0,030	—	0,889
KCl	0,146	0,070	—
NaCl	3,266	1,795	384,334
NaB_3O_4	0,415	—	—
Natriumdicarbonat	14,384	1,483	—
Calciumphosphat	0,009	0,009	0,059
Calciumdicarbonat	6,395	1,879	—
Strontiumdicarbonat	0,078	Mangandic.	0,025
Magnesiumdicarbonat	3,959	11,162	0,505
Eisendicarbonat	0,156	0,094	0,020
Al_2O_3	0,005	0,001	0,021
SiO_2	0,189	0,954	0,146
MnLi	Spur	Spur	Spur
Organ. Subst.	0,260	0,172	--
Freie CO_2	11,079	8,309	0,837
$SrSO_4$	—	0,176	—
Na_2SO_4	—	27,246	—
			$CaCl_2$ = 30,759
			LiCl = 0,119
			$MgCl_2$ = 29,487
			$MgBr_2$ = 1,143
			MgJ_2 = 0,099

(Tsch. 10. 403—43.) SAUER.

Analytische Chemie.

H. Droop Richmond, *Apparate für Butteranalyse.* Durch Drücken auf den Gummiball *A* (Fig. 24) wird die zur Verseifung nötige Menge CO_2-freie Kalilauge in die unten durch eine aufgeschliffene Glashülse verschlossene Pipette *B* gebracht. Dieselbe faſst bis zum Strich etwa 1 ccm und das gebogene Zufluſsrohr schneidet mit der Marke ab. Das im oberen Teile der Pipette angeschmolzene Rohr *D* mit Hahn *C* wird mit einer Natronkalkröhre verbunden. Bei geöffnetem Hahn *C* wird durch Drücken auf *A* die Pipette gefüllt, wobei die Luft aus derselben durch *D* entweicht; der Überschuſs an Kalilauge geht, wenn man den Gummiball losläſst, wieder durch die gebogene Röhre in die Flasche zurück. Man schlieſst den Hahn *C*, entfernt die Hülse, bringt das für die Verseifung zu verwendende Gefäſs unter die Pipette, öffnet *C* und läſst die Kalilauge abflieſsen; dann schlieſst man wieder die Pipette durch die Hülse. (Anl. **8**. 112—13.) BODLÄNDER.

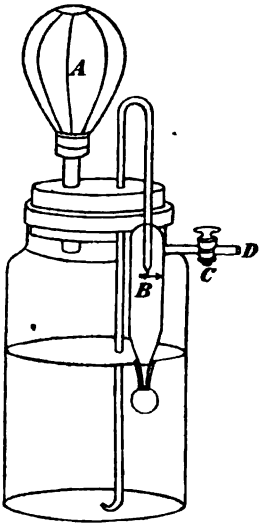


Fig. 24.

M. Jolles, *Die bakteriologische und mikroskopische Wasseruntersuchung.* Vf. giebt eine eingehende Beschreibung der Methode dieser Unters., wobei er zugleich auf die bakteriologischen Untersuchungsmethoden im allgemeinen zurückgreift. Neues enthält die Arbeit nicht. (ZNH. **3**. 62—64. 80—81. 88—99. März bis Mai.) PROSKE.

Charles W. Marsh, *Eine Methode für die Bestimmung von Chlor, Brom, Jod und Schwefel in organischen Verbindungen.* Um organische Verbb. auf Halogene und Schwefel zu prüfen, ohne zu der lästigen Verwendung von Natrium gezwungen zu sein, verwendet Vf. reines Zink. Feste Körper bringt er in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase von 5 mm innerem Durchmesser und 60 mm Länge, fügt dann Zinkstaub hinzu und erhitzt langsam. Wenn sich etwas von der Substanz verflüchtigt, so verdichtet es sich meist in den oberen Teilen der Röhre u. flieſst wieder auf das Zink zurück. Brennbare Gase, die zur Mündung entweichen, werden entzündet. Es ist gut, nicht ganz bis zur Rotglut zu erhitzen, damit das Zink nicht zusammen schm., u. damit Chlor-, Brom- oder Jodzink nicht verflüchtigt. Fll. werden besser in einem Reagensglase mit Zinkstaub erhitzt, brennbare Gase, die sich entwickeln, werden entzündet, und die Erhitzung wird so reguliert, daſs die Flamme immer möglichst klein bleibt. Der Rückstand wird in W. gel., und das Filtrat wird mit HNO_3 und $AgNO_3$, bezw. mit CS_2 auf Halogene geprüft. Zur Prüfung auf Schwefel wird der Schmelzrückstand mit Salzsäure übergossen und das entweichende Gas wird mit Bleipapier auf H_2S geprüft. (ChN. **59**. 281—83.) BODLÄNDER.

Nicolai Jorban, *Vergleichende Untersuchungen über die wichtigeren, zum Nachweise von Arsen in Tapeten und Gespinnsten empfohlenen Methoden.* Vf. hat folgende Methoden auf Empfindlichkeit geprüft: 1. Methode von DRAGENDORFF (Ermittelung von Giften. 3. Aufl. 1888. 398); 2. Methode nach THOMS (Ber. über Thätigkeit der Vers.-Stat. Riga 1882. **4**. 155); 3. LYTTKEN's Methode (**81**. 259); 4. SCHMELCK (Rep. anal. Chem. **3**. 321); 5. Methode der amtlichen Unters.-Anst. in Stockholm (PCh. **27**. 9); 6. FLÜCKIGER (**89**. I. 229); 7. REICHARDT (**80**. 615); 8. FLECK (**84**. 716); 9. deutsche

amtliche Untersuchungsmethode (10/4. 88; PCh. **29**. 211—14; FRESENIUS und HINTZ, **88**. 874).

Eine einzelne Methode kann Vf. als die empfehlenswerteste nicht nennen, da ein Gesetz fehlt, durch welches das zulässige Maximum an As in einer gewissen Einheit einer Tapete oder eines Zeuges normiert war. Würde in 100 qcm Tapete, resp. Zeug, z. B. $^5/_{100}$ mg As_2O_3 als Maximum angenommen werden, was für ein geräumiges Zimmer von 100 qm Wandfläche 0,5 g, für einen Anzug zu 6—10 qm gerechnet, 0,03—0,05 g As_2O_3 im Maximum ausmacht, so kämen wohl die mit dem MARSH'schen Apparate arbeitenden Methoden, sowie die Stockholmer Methode in Betracht, und wäre von den ersteren die DRAGENDORFF'sche und SCHMELCK'sche zu empfehlen, da das Extraktionsverfahren der anderen kein vollkommen für Zeuge und Tapeten genügendes ist. Von den drei genannten besitzt das Verfahren DRAGENDORFF den Vorzug, dafs es weniger Arbeit erfordert und mindestens gleich gute Resultate giebt; beim SCHMELCK'schen Verfahren sind Täuschungen durch auftretende Zinkspiegel möglich, wie von anderer Seite behauptet wird; Vf. konnte dies aber nicht beobachten. Bei Anführung der Ergebnisse dürfte eine Bezeichnung „arsenhaltig" oder „stark arsenhaltig" auf Grund eines nach MARSH gewonnenen Spiegels nicht gut möglich, auch nicht zulässig sein, weil dann die Möglichkeit gegeben wäre, dafs gleiche Stoffe, nach gleicher Methode verarbeitet, von verschiedenen Analytikern mit verschiedenen Bezeichnungen belegt werden könnten, zumal die Exaktheit der Schätzung des As-Gehaltes durch Vergleich mit aus bekannten Mengen As_2O_3 unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Spiegeln mit steigendem As-Gehalte fällt. Sollte — was für Tapeten sicher nicht, für Zeuge kaum rationell sein dürfte — das zulässige Maximum wie in Deutschland für bedruckte Zeuge, auf 2 mg pro 100 qcm fixiert werden, so wäre in jedem Falle, in dem bei der Vorprüfung im MARSH'schen Apparate Arsen zu konstatieren war, eine quantitative As-Bestimmung vorzunehmen. In praxi aber dürfte, wenn man den kaum denkbaren Fall annimmt, dafs eine so bedeutende Menge wie 2 mg pro 100 qcm als zulässiges Maximum hingestellt wird, die gewifs wünschenswerte Prüfung uns beständig umgebender Dinge auf ihren Giftgehalt undurchführbar sein, da die mit der Tapeten- und Zeugkontrolle betrauten Beamten die grofse Menge zeitraubender quantitativer As-Bestimmungen nicht zu bewältigen vermöchten. Letztere erscheinen nur bei gerichtlich-chem. Unterss., veranlafst durch Vergiftungsfälle, erforderlich, und hierbei dürfte die Methode wohl ziemlich gleichgültig sein. Einfach und bequem sind die Verfahren von FLECK und REICHARDT und geben auch kaum schlechtere Resultate, als das für jede Unters. eine viermalige Destillation und eine zweimalige Fällung mit SH_2 beanspruchende amtliche deutsche Untersuchungsverfahren. (Diss. Dorpat. 1889.) PROSKAUER.

Anton Ihl, *Einwirkung der Phenole und Salze der aromatischen Amine auf noch einige Derivate des Allylbenzols.* In dieser Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (**89**. I. 481. 651. 707. u. 788) beschreibt der Vf. die Einw. der Phenole u. Salze der aromatischen Amine auf *Safrol* und *Anethol* wie folgt.

Sassafrasöl enthält 90% Safrol und 10% Safren, $C_{10}H_{16}$. Etwas Sassafrasöl, verdünnt mit Spiritus, versetzt mit alkoh. Anilinsulfatlsg., färbt sich nach kurzer Zeit intensiv gelb. Etwas Sassafrasöl, versetzt mit alkoh. Phloroglucinlsg. und Salzsäure, giebt eine intensiv rosenrote Farbenreaktion. Die anderen Phenole wirken erst beim Kochen ein, und sind die Färbungen bei weitem nicht so intensiv.

Anethol (Trommsdorff) rein, giebt mit alkoh. Anilinsulfatlsg. nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung. Anethol, mit alkoh. Phloroglucinlsg. und Salzsäure versetzt, giebt nur eine schwach fleischrote Färbung, während die anderen Phenole beinahe gar nicht mehr einwirken. — Die Anethol enthaltenden äth. Öle wirken in folgender Weise auf Phloroglucin ein:

Anisöl giebt mit alkoh. Phloroglucinlsg. und Salzsäure eine schwach fleischrote Färbung. — Sternanisöl, welches zu $^4/_5$ aus Anethol bestehen soll, giebt ebenfalls eine schwach fleischrote Färbung. — Fenchelöl giebt mit alkoh. Phloroglucinlsg. u. Salzsäure nach kurzer Zeit eine stark fleischrote Färbung. — Esdragonöl, welches fast nur aus Anethol bestehen soll, giebt merkwürdigerweise mit alkoh. Phloroglucinlsg. und Salzsäure eine stark dunkelrote Färbung. Ebenso wirken die anderen Phenole auf Esdragonöl viel stärker ein. (ChZ. **13**. 659—60. 22/5.) ARENDT.

Hans Leo, *Eine neue Methode zur Säurebestimmung im Mageninhalt.* Um in einem Magensafte bei saurer Rk. festzustellen, ob derselbe freie Säure oder nur saure Phosphate enthält, versetzt man ihn mit etwas gepulvertem Calciumcarbonat. Saures Phosphat wird durch Calciumcarbonat in der Kälte nicht neutralisiert; wenn also nach der Behandlung mit Calciumcarbonat der Magensaft neutral ist, so waren keine sauren Salze, sondern nur freie Säure vorhanden; ist die saure Rk. nachher schwächer, so waren saure Salze neben freier Säure zugegen. Hat man das Filtrat des Mageninhaltes vor dem Zufügen des $CaCO_3$ mit Ä. zur Entfernung organischer Säuren extrahiert, so ist, wenn freie Säure nachgewiesen wurde, dieselbe HCl. Titriert man den filtrierten Magensaft vor und nach der Behandlung mit $CaCO_3$ mit Natronlauge unter Anwendung von Lackmus als Indikator, so kann man den Nachweis freier Säure sicherer führen und deren Menge zugleich quantitativ bestimmen. Dabei ist aber zu beachten, daſs, wenn sich infolge Ggw. von HCl Chlorcalcium gebildet hat, dieses mit neutralem Natriumphosphat sich nach dem Schema umsetzt:

$$PO_4Na_2H + CaCl_2 = PO_4CaNa + NaCl + HCl.$$

Bildet sich also bei Ggw. von Salzsäure durch Zusatz des $CaCO_3$ Chlorcalcium, so wird das saure Phosphat dann doppelt so viel Natron zur Neutralisation gebraucht als vorher. Um dem daraus entspringenden Irrtum vorzubeugen, fügt man zu 10 ccm des filtrierten Mageninhaltes 5 ccm einer konz. $CaCl_2$-Lsg. u. titriert mit $^1/_{10}$ Normallauge. Eine zweite Probe des filtrierten Mageninhaltes wird mit einigen Gramm gepulvertem $CaCO_3$ vermischt und filtriert. Von dem Filtrate werden 10 ccm zum Austreiben der Kohlensäure gekocht und hierauf noch Zufügung von 5 ccm $CaCl_2$-Lsg. ebenfalls mit $^1/_{10}$ Normallauge titriert. Die Differenz der bei der ersten und zweiten Titrierung gefundenen Werte entspricht der im Mageninhalt enthaltenen freien Säure, bezw. der Salzsäure, wenn vorher etwa vorhandene Fettsäuren oder Milchsäure durch Behandlung mit Ä. entfernt worden sind. (Cm. **27**. 481—484. Berlin. Klinik von SENATOR.) BODLÄNDER.

Fritz Obermayer, *Über die Anwendung der Trichloressigsäure in der physiologisch chemischen Analyse.* Trichloressigsäure giebt mit *Albumin* eine unl. Verb., in der auf 28 g Trichloressigsäure 100 g Albumin kommen. Der Nd. ist wl. in W., in verd. Trichloressigsäure unl. und muſs bei quantitativen Bestimmungen mit säurehaltigem W. u. darauf mit A. in Ä. gewaschen werden. *Leim* wird durch Trichloressigsäure vollständig aus seinen Lsgg. ausgefällt; der Nd. ist in W. ll., Neutralsalze beeinflussen die Fällung nicht. Der Nd. der Säure mit *Casein* löst sich teilweise in einem Überschuſs der Säure. Für die Milchanalyse fällt man das Casein durch Säure, das Albumin durch Trichloressigsäure; dabei bleiben keine Albuminsubstanzen in Lsg., der Milchzucker kann in der Lsg. polarimetrisch bestimmt werden, da Trichloressigsäure dessen Drehung nicht beeinfluſst. Der durch Trichloressigsäure bewirkte Nd. von Albuminpepton ist in überschüssiger Säure l., der mit Leimpepton ist darin unl.; dadurch ermöglicht sich eine leichte Trennung beider Peptone. (Med. Jahrbb., her. v. d. k. k. Ges. d. Ärzte [NF.] **3**. 375; DCh. **4**. 201—2.) BODLÄNDER.

Br. Alander, *Zur Wasserdigestion.* Ein Nachteil der Methode ist die ein genaues Einstellen der Fl. hindernde starke Schaumbildung, zu deren Verhinderung man Ä. anwenden kann, der aber nicht so gute Dienste leistet, als eine angemessene Zu-

gabe von A. Da aber bei Mitanwendung von A. keine eigentliche Wasserdigestion mehr stattfindet, so suchte Vf. nach einem anderen Auskunftsmittel. Es galt, die im Rübenbrei eingeschlossene Luft möglichst zu entfernen, was sich nur im luftverdünnten Raume bewirken läßt. Vf. beschreibt daher einen Cylinder, in welchem der den Rübenbrei mit W. enthaltende Kolben der Einw. der Luftleere ausgesetzt werden kann. (ChZ. **13**. 873. 3/7.) SACHSSE.

J. A. Wilson. *Das freie kaustische Alkali in der Seife.* Vf. findet durch weitere Unterss. seine (**89**. I. 297) ausgesprochene Ansicht bestätigt, daſs eine genaue Bestimmung des freien Alkalis in der Seife neben unverseiftem Fett fast unmöglich ist. Einen ungefähren Anhalt zur Bestimmung von dessen Menge erhält man, wenn man das Gesamtalkali und das an die Fettsäuren gebundene ermittelt und die Menge des an SiO_2 und CO_2 gebundenen Alkalis in Betracht zieht. (ChN. **59**. 280.) BODL.

Technische Chemie.

Henry Roscoe. *Aluminium.* Vf. giebt eine Beschreibung der Prozesse zur Darstellung des Aluminiums, wie sie in den von KASTNER geleiteten Werken ausgeführt werden. Bei der Darst. des Natriums besteht eine wesentliche Verbesserung gegen die früheren Methoden darin, daſs vollständig geschmolzenes kaustisches Natron mit Kohle erhitzt wird, während man früher es für nötig hielt, das Schmelzen des Natrons zu verhindern. Die getroffenen Einrichtungen ermöglichen, in 70 Minuten 30 Pfd. (engl.) in einer Retorte darzustellen, während man früher, wo man das Schm. zu vermeiden suchte, nur kleinere Retorten anwenden durfte. Das für die Darst. des Doppelchlorids von Aluminium u. Natrium notwendige Chlor wird nach dem WELDON-Prozeſs dargestellt. Es wird ein Gemenge von Thonerdehydrat, Salz und Holzkohle zusammen gemahlen, mit etwas W. befeuchtet und in cylindrische Stücke geformt. Die Stücke werden in die Öfen gebracht, und in diese wird durch Röhren aus feuerfestem Ton Chlor eingeleitet. Durch die Abzugsröhren entweicht zuerst nur Kohlenoxyd, darauf dichte Dämpfe des Doppelchlorids, welche in Kondensierapparaten aufgefangen werden. Jeder Ofen liefert wöchentlich 3500 Pfd. Doppelchlorid. Für das Gelingen des Prozesses kommt es darauf an, daſs die Materialien im richtigen Verhältnis gemischt sind, daſs die Temperatur und die Konstruktion der Retorten eine passende ist, und daſs die genau angemessene Menge Chlor in der Zeiteinheit zugeführt wird. Die Einzelheiten inbetreff dieser Punkte werden als Fabrikgeheimnis nicht mitgeteilt, ebensowenig darf Vf. über die Mittel Aufschluſs geben, mittels deren es KASTNER gelungen ist, den Eisengehalt des Doppelchlorids durch einen einfachen Vorgang, der ohne bedeutende Kosten ausgeführt werden kann, bis auf 0,01 % herabzudrücken. Da zur Darst. von 1 Pfd. Aluminium 10 Pfd. Doppelsalz nötig sind und da dessen gesamter Eisengehalt in das Metall übergehen und dessen Eigenschaften wesentlich verschlechtern würde, so war es vor Einführung des Reinigungsverfahrens nicht möglich, gutes Aluminium in einem Prozeſs darzustellen. Auch bietet das eisenfreie Doppelsalz noch den Vorzug, daſs es an der Luft weit weniger zerfließlich ist, als das eisenhaltige.

Für die Darst. des Aluminiums werden 2 Teile Doppelsalz mit 1 Teil Kryolith zusammen gemahlen und dann zusammen mit dem in Schnitzel geschnittenen Natrium in den Ofen gebracht. Nachdem die Reduktion beendet ist, läſst man das Metall und darauf die Schlacke abfließen und kann den Ofen gleich wieder für eine neue Füllung benutzen. Die Reinheit des Metalls hängt wesentlich von der Reinheit des Doppelsalzes ab, es enthält bei der jetzt angewandten Darstellungsart nur 0,3 % Silicium und 0,5 % Eisen. Zur Darst. von einer Tonne (engl.) Aluminium sind nötig 6300 Pfd. (engl.) metallisches Natrium, 22 400 Pfd. Doppelsalz, 8000 Pfd. Kryolith,

8 Tonnen Kohlen. Zur Darst. der 6300 Pfd. Natrium sind nötig 44 000 Pfd. K natron und 75 Tonnen Kohlen. Die 22 400 Pfd. Doppelsalz erfordern 8000 P Kochsalz, 11 000 Pfd. Thonerdehydrat, 15 000 Pfd. Chlor, 180 Tonnen Kohle. D die 15 000 Pfd. Chlor sind erforderlich 180 000 Pfd. Salzsäure, 45 000 Pfd. Kalkst staub, 30 000 Pfd. Kalk, 1000 Pfd. Mengenverlust. Der Verbrauch an Ko scheint abnorm hoch, doch ist zu berücksichtigen, daſs eine Tonne Alumin 2240 Pfd. Sterl., die dazu erforderliche Kohle nur 50 Pfd. Sterl. kostet.

Die Festigkeit des Aluminiums ist 12—14 Tonnen auf den englischen Quad zoll, die des gewöhnlichen Guſseisens 8 Tonnen. F. des jetzt in groſser Rein dargestellten Metalls 700—730°. Das Aluminium findet für sich und in Legierun mit Kupfer und Eisen ausgedehnte Verwendung. Die Legierungen mit Kupfer mä von den besten Marken des letzteren Metalls bereitet werden, sind gut polierfä behalten ihre Farbe besser als alle anderen Kupferlegierungen, sind sehr dehn streckbar, können heiſs oder kalt bearbeitet werden und haben zum Teil eine El cität, welche die des Stahls übertrifft. Die 10 %ige Legierung hat, gegossen, Festigkeit von 70 — 80 000 Pfd. auf den Quadratzoll, gehämmert, von mehr 100 000 Pfd. Von noch gröſserer Wichtigkeit werden voraussichtlich die Legierun mit Eisen werden. Aluminium zu geschmolzenem Eisen oder Stahl gefügt, ermied deren F. und ermöglicht einen vollständig blasenfreien Guſs. (ChN. 59. 283—

Bodländer.

Candlot, *Über den Einfluſs des Chlorcalciums auf das Abbinden von Portlandcement.* Die Mörtel aus Portlandcement binden, mit Seewasser angemacht, langsa als mit süſsem W. Ersteres unterscheidet sich bekanntlich von letzterem durch sein hohen Gehalt an l. Salzen, unter denen nach der bisher üblichen Verteilung v Säuren und Basen namentlich NaCl, $MgCl_2$ und die Sulfate von Magnesia und K vertreten sind. Dagegen ist es wohl ziemlich sicher, daſs die Hauptmenge des u. des Ca in Form von Cl-Verbb. vorhanden ist, während die Schwefelsäure an Natron gebunden sein dürfte. Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so wird hauptsächlich den Einfluſs von Cl-Verbb. auf das Abbinden des Cementes zu studie haben, da sich in dieser Verb. die Hauptmenge der im Seewasser enthaltenen B findet. NaCl-Lsgg. zeigten keinen Einfluſs auf die Abbindezeit, es ist daher dieses S im Seewasser von keinem Einfluſs. $MgCl_2$ dagegen in Lsg. von 10 g pro Liter, verlangs das Abbinden des Cementes ganz wie Seewasser. Da es aber bekannt ist, daſs Mg-Salze durch den Kalk im Cement unmittelbar zerlegt werden, so war anzunehm daſs das entsprechende Kalksalz dieselbe Verzögerung der Abbindung bewirken wer Vf. hat sich daher eingehender mit dem $CaCl_2$ beschäftigt, wobei sich wider Erwart zeigte, daſs die Bindezeit des Cementes mit der Menge des Salzes bis zu einem Höh punkt zunimmt, dann aber rasch abnimmt, wie folgende kleine Tabelle darthut:

Gehalt an $CaCl_2$ im l	0	2	5	10	20	40	60	100	200	300
Abbindezeit	25 M.	1 St.	10 St.	10 St.	12 St.	8 St.	6 St.	20 M.	9 M.	8 M.

Es zeigte sich also bei diesem Cement ein Maximum im Anwachsen der Bind zeit bei 20 g pro Liter, bei anderen lag es zwischen 10 u. 40 g pro Liter. Zwische 60 u. 100 g findet dagegen eine schroffe Beschleunigung des Abbindens statt, gleich zeitig ändern sich die chemischen Rkk., die das Abbinden begleiten.

Vf. versuchte nun, den beobachteten Schwankungen in der Abbindezeit auf den Grund zu kommen. Bekanntlich tritt beim Erhärtungsprozesse der Cemente eine vorübergehende Lsg. wasserfreier Verbb. auf. Es erschien daher wahrscheinlich, daſs alle Umstände, welche die Löslichkeit dieser Verbb. beeinflussen, auch auf die Ab bindezeit eine Einw. ausüben müſsten. Von den drei Verbb. der Kalkerde, die sich bei dem Abbinden des Cementes in geringer Menge bilden, nämlich von den Verbb. des Kalkes mit SiO_2, mit Al_2O_3 und mit W. ist es die letzte Verb., also das Kalk-

hydrat allein, das genauere Löslichkeitsbestimmungen gestattet. Die Resultate, welche Vf. mit diesem erhielt, sind folgende:

Gewicht des gelösten $CaCl_2$ im Liter	0	15	36	61	100
Gewicht des gelösten Kalkes im Liter	1,298	1,003	1,032	1,121	1,312

Man sieht, daſs die Löslichkeit in demselben Sinne schwankt, wie die Abbindezeit, so daſs man wohl einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen annehmen muſs. Vf. bespricht zuletzt noch die industrielle Verwendung, welche diese Eigenschaft des $CaCl_2$ finden kann. (Th. **13**. 345—46. 22/6.) SACHSSE.

Leo Liebermann, *Über das neue Spiritusraffinationsverfahren von Bang und Buffin.* Von diesem Verfahren, welches von manchen Seiten auſserordentlich angepriesen wird, läſst sich nach den Erfahrungen, die Vf. darüber im Auftrage der ungarischen Regierung in Paris gesammelt hat, behaupten, daſs es die Keime einer brauchbaren Methode enthält, jedoch in seiner noch unfertigen Gestalt seine Aufgabe, den Spiritus von Aldehyden und Fuselölen gänzlich zu befreien, nur unvollkommen erfüllt. Das Prinzip des Verfahrens ist das folgende: Wird der Rohspiritus mit W. bis auf etwa 30% Alkoholgehalt verd., so lassen sich die Fuselöle nach BANG durch Anschütteln mit gewissen Kohlenwasserstoffen entfernen. Hierzu werden jetzt der Feuergefährlichkeit wegen nur die über 100° sd. Fraktionen des Petroleums angewandt. Das Petroleum sammelt sich, mit Fuselölen beladen, auf der Oberfläche des verd. Spiritus und kann abgelassen und, mit Hilfe von Schwefelsäure von den Fuselölen befreit, wieder zur Verwendung gelangen. Die Bestandteile der Vorlaufs, die Aldehyde u. freien Säuren, werden jedoch von dem Petroleum nicht ohne weiteres aufgenommen. Man muſs aber nach BANG den Rohspiritus bis zur stark alkal. Rk. mit Natronlauge versetzen, um die Aldehyde zunächst in harzartige Stoffe, die Säuren in Salze zu verwandeln. Nach einiger Zeit wird dann die überschüssige Lauge mit Schwefelsäure abgestumpft und der so vorbereitete Spiritus mit Petroleum extrahiert, welcher nun im stande sein soll, die Umwandlungsprodd. der Aldehyde zu lösen. Die Anwendung des Verfahrens in der Fabrik wird mit den dazu nötigen Apparaten von dem Vf. zum Schlusse kurz beschrieben. (ChZ. **13**. 829—30. 26/6.) SACHSSE.

E. Sorel, *Über die Rektifikation des Alkohols.* Aus den Betrachtungen, welche Vf. früher (**89**. II. 108) angestellt, ergiebt sich, daſs der Erfolg der Rektifikation unter normalem Drucke allein abhängt von der fortwährenden Anwesenheit in möglichst vielen Etagen der Säule eines unter einer ganz bestimmt definierten Temperatur sd. A., und daſs die Rolle des Analysators darin besteht, diese Anordnung zu bewirken. Der Analysator hat keinen direkten Einfluſs auf die Reinigung, während es leicht ist, nachzuweisen, daſs die Siedetemperatur in den oberen Etagen der Säule allein auf die Rektifikation von Einfluſs ist. (Cr. **108**. 1317—20. [24/6.*].) SACHSSE.

A. Rommier, *Verfeinerung des Bouquets eines gewöhnlichen Weins durch Änderung der Hefe.* Vf. benutzte Trauben, welche bekanntermaſsen einen schalen Wein ohne Bouquet gaben, und setzten dem Moste derselben drei ellipsoidale Hefen zu, welche aus den Weiſsweinen der Champagne, den Rotweinen von Côte d'Or und den Weiſsweinen von Buxy gewonnen waren. Auſserdem erhielt der Wein noch Zuckerzusatz. Die erhaltenen Weine zeigten thatsächlich ein gutes, und der Herkunft der Hefe entsprechendes Arom. (Cr. **108**. 1322—24. [24/6.*].) SACHSSE.

A. Kertész, *Ueber die gemischte Indophenol-Indigo-Küpe.* Vf. hat das von E. NÖLTING (**89**. I. 333) vorgeschlagene Verfahren geprüft und eine Ersparnis von 11% des Wertes des Indigos gegen die Anwendung reinen Indigos erzielt. In Betracht kommen aber die erheblich höheren Kosten des Reduktionsmaterials; dieselben stellen sich bei Anwendung von Zinkasche und Kalk auf 48 Pf. für 1 kg Indigo, also 4½% vom Werte des letzteren, auf 60 Pf. für 1 kg = 5½% bei Anwendung der

Zinkasche-Natronlauge-Küpe, auf 1 M. 10 Pf. = 9½ % bei der Natronhydrosulfitküpe und auf 1 M. 73 Pf. = 15¾ % bei der für die Indophenol-Indigo-Küpe erforderlichen Anwendung von Natriumdisulfit, Zinnsalz und Eisenstaub. Es ergiebt sich also nur eine Ersparnis von 4¾ % gegen die Kosten der Zinkasche-Natronlauge-Küpe, keine Ersparnis gegen die Kosten der beiden ersten Küpen. Zudem ist die Küpe nicht so konstant wie die, welche man bei Ersetzung von der Hälfte Natron in der Zinkasche-Natronlauge-Küpe durch Kalk erhält. — Um das Indophenol auf der Faser nachzuweisen, kocht man den Stoff mit Natronlauge von 14—18° Bé. und giebt Ä. dazu; der Ä. zeigt violette Färbung bei Ggw. von Indophenol, schwachblaue bei Anwesenheit von reinem Indigo. (ChZ. **13**. 626—27.) BODLÄNDER.

E. Nölting, *Über die gemischte Indophenol-Indigoküpe.* Das vom Vf. empfohlene Verfahren (**89**. I. 333) ist schon seit längerer Zeit in der Lörracher Fabrik von KÖCHLIN, BAUMGARTNER & Co. in Anwendung, und es hat sich dabei die vom Vf. angegebene Ersparnis von 25 % vollkommen bestätigt. KERTÉSZ (s. vorst. Ref.) hat vielleicht in einer zu alkalischen Küpe gearbeitet, in der weder Indophenol, noch Indigo vollständig ziehen; auch veranlagt er die Reduktionskosten zu hoch. Die Letzteren sind seither noch herabgedrückt worden durch Anwendung von Zinkstaub an Stelle von Zinnsalz. Die Stammküpe stellt man her, indem man 10 kg guten Indigo mit 33 l warmem W. 24 Stunden einweichen läfst, dann 2 l Natronlsg. von 38° Bé. zufügt und das Gemisch mit 3,3 kg Indophenol in die Mühle bringt, welche man 12—24 Stunden gehen läfst. Sodann gieſst man das Gemenge in ein Faſs, fügt 48 l Disulfitlsg. von 40° Bé. hinzu, rührt tüchtig um und trägt nach und nach 9 kg Zinkstaub ein, die mit 10 l W. angerührt sind. Man rührt um, setzt 30 l Natronlsg. von 38° Bé. zu und füllt mit W. bis auf 500 l auf. Für eine Küpe von 5000 l verwendet man den Inhalt von zwei Stammküpen, die man zu 4000 l W. fügt, welches man mit einer aus 2 kg Zinkstaub, 12½ l Disulfit von 40° Bé., 8 l Ätznatron und 25 l W. bereiteten Hydrosulfitlsg. versetzt hat. (ChZ. **13**. 725.) BODLÄNDER.

R. Romanis, *Über Petroleum aus Birma.* Die Petroleumquellen von Birma bilden zwei Gruppen: das Irrawaddy-Thal östlich von Arraca Yoma und die Kyank-Pyn und Borougas-Gruppe, westlich davon. Die erste und am längsten bekannte Gruppe umschlieſst vier Distrikte, Yay-nan-chaung, Pagan, Yaw und Mimbe. Der erste dieser Distrikte ist der Mittelpunkt der birmanischen Petroleumindustrie. Das Petroleum von Yay-nan-chaung und Pagan ist gewöhnlich eine klebrige Fl. von D. 0,85—0,90, mit grüner Fluoreszenz und bei 24° ungefähr fest werdend. Der Entzündungspunkt des frischen Öles liegt etwa 3—4° über dem F., aber ehe das Öl Rangoon in den Booten erreicht, steigt gewöhnlich der Entzündungspunkt durch Verflüchtigung auf 35° und höher. Bei dem Raffinieren in Rangoon werden ungefähr 30 % Brennöl, ungefähr dieselbe Menge Schmieröl und 5 % festes Paraffin erhalten.

Westlich von den Bergen der Provinz Arracan wird ein etwas anderes Öl gefunden. Arracan-Öl von den Borougas oder von Kyank-Pyn ist eine rötlichbraune Fl., D_{33}. 0,825, welche nicht fest wird. Der Entzündungspunkt ist 40°. Vf. giebt noch die Resultate einer fraktionierten Destillation eines Öles von einer unbekannten Lokalität in Arracan, wie er glaubt, von Kyank-Pyn. Bei 30° entwickelte sich Gas, bei 70° fing Fl. an, überzudestillieren. Es gingen über bei:

70—90°	90—100°	100—130°	130—200°	200—300°	über 300°	Rückst.	Paraffin
3,1 %	7,6 %	10,6 %	18,7 %	18,7 %	12,5 %	8,0 %	3,1 %

Verlust 17,7 %. (ChN. **59**. 292. 21/6.) SACHSSE.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 7. 17. August.

Übersichten.*)

Allgemeine Chemie.

Neuere Molekulargewichtsbestimmungen von **W. Nernst.** 1. Bis vor kurzem war man, um das Molekulargewicht eines Körpers zu bestimmen, auf die Messung seiner Dampfdichte angewiesen, welche mit Hilfe des AVOGADRO'schen Satzes die Molekulargröfse des Körpers im vergasten Zustande zu berechnen gestattete.

Von den neueren DD.-Bestimmungen, soweit sie anorganische Substanzen betreffen, seien folgende hervorgehoben: MICHAELIS (**87.** 946) konstatierte bei Temperaturen um 450° die Existenz von Molekülen der Formel $TeCl_4$ (*Telluriumtetrachlorid*); KRÜSS und NILSON (**87.** 947) fanden für *Thoriumchlorid* die Formel $ThCl_4$; NILSON und PETTERSSON fanden innerhalb eines längeren Temperaturintervalls die DD. von *Aluminiumchlorid* der Formel $AlCl_3$ entsprechend (**87.** 1277); sie untersuchten die DD. der Chloride des *Eisens*, *Chroms*, *Indiums*, *Galliums* (**88.** 1328), Messungen, welche die wechselnde Valenz dieser Elemente in ein deutliches Licht stellten; *Galliumchlorid* untersuchten auch FRIEDEL u. CRAFTS (**88.** 1167); letztere arbeiteten auch über die DD. von *Chlor* und *Eisenchlorid* (**88.** 1166). THORPE und HAMBLY (**88.** 1198; **89.** I. 802) überwanden die Schwierigkeiten, welche eine diesbezügliche Unters. des *Fluorwasserstoffes* bot. Eine grofse Anzahl Messungen verdanken wir V. MEYER und seinen Schülern; MEYER untersuchte mit DACCOMO (**87.** 1014. 1339) NO bei sehr tiefen Temperaturen und fand konstante DD.; mit GRÜNEWALD *Eisenchlorid* (**88.** 514); mit MENSCHING (**87.** 215) das *Zink*, welches sich als einatomig herausstellte; mit BILTZ *Zinnchlorür* (**88.** 658) u. *Schwefel* (**88.** 1077), welch letzterer eine bei hohen Temperaturen auf S_2 stimmende konstante DD. aufwies, sowie bei sehr hohen Temperaturen *Wismut*, *Phosphor*, *Antimon*, *Arsen*, *Thallium*, *Kupferchlorür*, *Silberchlorid*, *Jod*, *Quecksilber* (**89.** I. 531). Als sehr bemerkenswertes Resultat der an den *Metallen* angestellten Unterss. sei hervorgehoben, dafs dieselben beinahe sämtlich *einatomige* Moleküle besitzen.

2. In neuester Zeit sind wir nun in den Besitz von Methoden gelangt, welche das Molekulargewicht einer Substanz auch in einem anderen als dem gasförmigen Aggregatzustande zu ermitteln erlauben, nämlich im Zustande verdünnter Lösung. Rein empirisch fand nämlich RAOULT (**83.** 33. 785; **84.** 321. 466; **85.** 97; **86.** 17. 548) schon vor längerer Zeit, als er die Gefrierpunktserniedrigungen, welche ein Lösungsmittel durch Auflösung einer fremden Substanz erfährt, untersuchte und seine Messungen über eine sehr grofse Zahl sehr verschiedenartiger Lösungsmittel und darin gel. Substanzen ausdehnte, dafs in den meisten Fällen die Gefrierpunktserniedrigung bei demselben Lösungsmittel konstant war, wenn man darin äquimolekulare Mengen einer beliebigen Substanz auflöste. Aufserdem war, wie schon früher gefunden wurde (RÜDORFF und COPPET), die Gefrierpunkts-

*) *Unter dieser Rubrik wird das „Chemische Central-Blatt" von jetzt ab in freier Anordnung von Zeit zu Zeit kleinere Originalarbeiten bringen, welche die Fortschritte der Chemie auf den einzelnen Gebieten zusammenfassen, um dem Leser den Überblick zu erleichtern.* D. Red.

erniedrigung proportional der Menge zugesetzter Substanz, solange letztere nicht zu grofs, d. h. die Lsg. nicht zu konzentriert war.

Die Erniedrigung in Celsiusgraden, welche ein Grammmolekül Substanz in 100 des Lösungsmittels hervorbringen würde (wenn bis zu solchen Konzentrationen noch Proportionalität zwischen Erniedrigung und Konzentration stattfinden würde), nannte RAOULT die *„molekulare Gefrierpunktserniedrigung"* (**86.** 17. 548); dieselbe war für die verschiedenen Lösungsmittel verschieden. Eine weitere Beziehung, welche RAOULT zwischen dieser „molekularen Gefrierpunktserniedrigung" und dem Molekulargewicht des Lösungsmittels gefunden zu haben glaubte, mufs als durch die neueren Forschungen widerlegt angesehen werden (**89.** I. 529.

Übrigens sind schon vor RAOULT von verschiedenen Forschern vielfache Messungen der Gefrierpunktserniedrigung angestellt worden, denen aber diese Gesetzmäfsigkeit entgangen ist, weil sie hauptsächlich *Wasser* als Lösungsmittel und *Salze* als gel. Substanz untersuchten. Hier ist nun von molekularen Beziehungen thatsächlich wenig zu bemerken, weil eben, wie wir jetzt wissen, diese Körper in wss. Lsg. in einem ganz abnormen Molekularzustande sich befinden. Als aber RAOULT hauptsächlich Körper organischer Natur und andere Lösungsmittel untersuchte, trat die erwähnte Gesetzmäfsigkeit auf das überzeugendste zu Tage.

3. Auch zwischen der Dampfspannungserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz einer fremden Substanz erfährt, und dem Molekulargewicht des letzteren fand RAOULT (**78.** 626; **87.** 49. 739. 1193; **88.** 914. 1322) molekulare Beziehungen. Dies liefs sich theoretisch vorhersagen; denn schon im Jahre 1870 hatte GULDBERG mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie Proportionalität zwischen Dampfdruck- u. Gefrierpunktserniedrigung nachgewiesen; diese Proportionalität fand RAOULT, übrigens ohne die sehr wichtige Arbeit von GULDBERG zu berücksichtigen, denn auch an einer sehr grofsen Anzahl von Fällen bestätigt; als Lösungsmittel verwendete er hauptsächlich W., A. u. Ä. Es erniedrigen also auch äquimolekulare Mengen beliebiger Substanzen die Dampfspannung eines Lösungsmittels um einen gleichen Betrag.

4. Wie aber schon betont, schienen die Gesetze von RAOULT keine allgemeine Giltigkeit zu besitzen; man fand viele Ausnahmen, von denen man sich keine Rechenschaft geben konnte. Es wäre daher gewagt gewesen, auf Grund der RAOULT'schen rein empirischen Gesetze das Molekulargewicht eines unbekannten Körpers zu bestimmen, weil man ja von vornherein nicht wissen konnte, ob derselbe sich normal oder anormal verhalten würde.

Da trat die Angelegenheit nun in eine ganz neue Phase, als es nämlich VAN'T HOFF (**87.** 1453) gelang, die RAOULT'schen Gesetze mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie, also einer Schlufsweise, der wir eine aufserordentliche Sicherheit zuerkennen müssen, aus dem AVOGADRO'schen Gesetze herzuleiten. Es glückte sogar, die RAOULT'schen „molekularen Gefrierpunktserniedrigungen", welche jedem Lösungsmittel eigentümlich sind, und deren physikalische Deutung bis dahin unbekannt war, aus der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur des Lösungsmittels im absoluten Mafse zu berechnen, eine Beziehung, welche EYKMAN neuerdings (**89.** I. 529) in vielen Fällen bestätigt gefunden hat. Hierdurch gewinnen die RAOULT'schen Gesetze natürlich aufserordentlich an Bedeutung; denn die Schlufsfolgerungen von VAN'T HOFF machen die Bestimmung einer Gefrierpunkts- oder Dampfspannungserniedrigung zu einer Molekulargewichtsbestimmung von derselben Sicherheit, wie wir sie der Methode der DD.-Bestimmung zuschreiben. Wenn einzelne Stoffe, wie z. B. die Salze, Säuren und Basen in wss. Lsg., sich abnorm jenen Bestimmungen gegenüber verhalten, so müssen wir eben diesen Körpern in Lsg. ein abnormes Molekulargewicht zuerkennen. Bald nach VAN'T HOFF setzte auch PLANCK (**88.** 209. 706), ebenfalls mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie, die RAOULT'schen Gesetze mit der AVOGADRO'schen Hypothese in innigsten Zusammenhang.

5. Gleichzeitig zeigte VAN'T HOFF noch eine dritte Methode, um das Molekulargewicht einer Substanz in Lsg. zu bestimmen; der osmotische Druck nämlich, den ein Körper in Lsg. ausübt, dessen Messung aber zur Zeit nur in den wenigsten Fällen möglich ist, ist nämlich ebenso grofs, wie wenn man sich das Lösungsmittel entfernt und den gel. Körper im Gaszustande zurückbleibend denkt. Man übersieht so, dafs eine Messung des osmotischen Druckes geradezu einer DD.-Bestimmung entspricht, und insofern ist prinzipiell sogar diese dritte Methode die unmittelbarste; die beiden anderen sind indirekte, indem nämlich Gefrier- u. Dampfdruckerniedrigung dem osmotischen Druck proportional gehen (vgl. LADENBURG **89.** II. 278).

6. Zur Berechnung des Molekulargewichts M aus der Gefrierpunkts- u. Dampfspannungserniedrigung dienen folgende Formeln:

$$(1)\quad M = 0{,}02\,\frac{p}{t}\,\frac{T^2}{w};$$

$$(2)\quad M = M_0 p\,\frac{f}{(f-f')100}.$$

Darin bedeuten p die Konzentration (Gewicht Substanz in 100 Gewichtsteilen Lösungsmittel); t die bei der betreffenden Konzentration beobachtete Gefrierpunktserniedrigung in Celsiusgraden; T die Schmelztemperatur des Lösungsmittels in absoluter Zählung (von — 273° an); w die Schmelzwärme des letzteren (g-cal. pro g); M_0 die Molekulargröfse des Lösungsmittels im Gaszustande (wie sie sich aus der DD. ergiebt); f u. f' den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und den der Lsg.; $\frac{f-f'}{f}$ bedeutet somit die „relative Dampfdruckerniedrigung". Zu beachten ist, dafs die Giltigkeit der beiden Formeln, bez. an folgende Voraussetzungen gebunden ist: 1. Beim Gefrieren mufs das reine Lösungsmittel ausfrieren. 2. Beim Verdampfen mufs das reine Lösungsmittel verdampfen, d. h. der gel. Körper darf nicht flüchtig sein. Aufserdem gelten sie streng nur für sehr verd. Lsgg.

Man wird übrigens in den meisten Fällen es vorziehen, die Konstante $0{,}02\,\frac{T^2}{w}$, welche, wie man leicht sieht, die RAOULT'sche „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" bedeutet, empirisch zu ermitteln, indem man in dem betreffenden Lösungsmittel Körper von wohlbekannter Molekulargröfse auflöst. Ich stelle für eine Anzahl Lösungsmittel diese Konstanten zusammen:

Wasser . . .	18,9	Benzol	50	p-Toluidin . . .	51
Ameisensäure .	27,7	Nitrobenzol . .	71	Diphenylamin . .	88
Essigsäure . .	39	Phenol	74	Naphtylamin . .	78
Palmitinsäure .	44	Naphtalin . . .	69	Thymol	92
Laurinsäure . .	44				

7. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist durch eine Anzahl hierzu ausgearbeiteter Methoden zu einer recht handlichen und genügend genauen gemacht worden. Apparate sind angegeben worden von HOLLEMANN (**88.** 705), HENTSCHEL (**88.** 849), BECKMANN (ausführlich beschrieben **88.** 1405), AUWERS (**88.** 508), EYKMAN (**89.** I. 123), FABINYI (**89.** I. 312).

Viel schwieriger ist, auch die zweite Methode in das Laboratorium einzuführen, weil bei der Bestimmung des Dampfdruckes einer Lsg. mannigfache experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind. Neuerdings haben WILL und BREDIG (**89.** II. 172) eine Methode für den A. als Lösungsmittel ausgearbeitet. Ebenfalls in neuester Zeit hat BECKMANN (**89.** II. 278) versucht, statt der Dampfdruckerniedrigungen die damit proportionalen Siedepunktserhöhungen zu messen, wodurch voraussichtlich auch diese Methode an Bequemlichkeit nichts zu wünschen lassen wird.

8. Die durch die Forschungen von RAOULT u. VAN'T HOFF geschaffenen
Methoden der Molekulargewichtsbestimmung haben der Chemie bereits reiche Fr
getragen. Als die wichtigste Erweiterung unserer Kenntnisse, welche wir jenen
deckungen verdanken, haben wir zweifellos die gänzlich veränderten Ansichten
die Konstitution der Salze in Lösung (88. 215) und die neuen Anschau
über chemische Reaktionen (89. II. 280) anzusehen. Über dieselben soll spät
Zusammenhang berichtet werden. Aber auch sonst sind die neuen Methoden b
in vielfache Verwendung gekommen. Praktische Anwendung erfuhr die Methode
Gefrierpunktserniedrigung zuerst wohl von HOLLEMANN (88. 705), von OST
(88. 440), der die Konstitution der *Chromsäure* feststellte, von V. MEYER (88.
der auf diesem Wege die Isomerie zweier *Benzildioxime* aufser Zweifel setzte,
RAMSAY (88. 884), der für in Essigsäure gel. *Stickstoffdioxyd* die Formel N_2O_4
PATERNÒ und NASINI bestimmten die Molekulargewichte einiger Säuren (88.
und einiger Elemente in Lsg. (88. 1053), sowie neuerlich einer grofsen Anzahl
nischer Substanzen (89. II. 21). Eine ausgedehnte, an den Lösungsmitteln W.,
essig u. Bzl. systematisch zur Prüfung der Methode durchgeführte Unters. verdan
wir BECKMANN (88. 1499). Es ergab sich, dafs man mit dem zu untersuchen
Körper stets eine Beobachtungsreihe mit Anwendung verschiedener Konzentrati
durchführen mufs, um sicher zu gehen, dafs der Körper sich nicht in einem D
ciationszustande befindet. Sämtliche in den beiden letzten Jahren ausgeführten M
kulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode anzugeben, würde
Raum dieser gedrängten Übersicht überschreiten; doch sei nur noch erwähnt,
kolloidale Substanzen, wie Kautschuk, Gummi arabicum, Karamel und Eiweifs b
in den Kreis der Unterss. gezogen worden sind (GLADSTONE u. HIBBERT 89. II. 1

Die Methode der Dampfspannungserniedrigung kam bisher nur vereinzelt in
wendung; so untersuchte LOEB (88. 1376) den Molekularzustand des gel. *Jods*.

Auch die dritte Methode ist in Anwendung gekommen, indem DE VRIES (88.
nach der plasmolytischen Methode, die auf der Messung des osmotischen Drucks m
Pflanzenzellen beruht, das Molekulargewicht der *Raffinose* ermittelte. Dafs Beob
ungen an Pflanzenzellen zu einer Molekulargewichtsbestimmung führen können,
wohl als wissenschaftliches Kuriosum bezeichnet werden.

In jüngster Zeit hat man auch mit Hilfe der beschriebenen Methoden das M
kulargewicht der Metalle in Legierungen zu bestimmen gesucht, so RAMSAY
I. 665), HEYCOCK und NEVILLE (89. I. 666) und TAMMAN (89. II. 15). Wie
TAMMAN mit Recht hervorhebt, mufs der Anwendung der RAOULT-VAN'T HOFF'
Formeln auf Legierungen eine Unters. vorausgehen, inwieweit letztere den an
Lösung gestellten Bedingungen entsprechen.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Brauner, *Die Basis der Atomgewichte.* Nach Vf. liegt kein Grund vor,
das Verhältnis von H : O irgend eine der zwischen 15,87 u. 16,01 liegenden Zah
am wenigsten aber den Wert 15,96 vorzuziehen" und bleibt es am zweckmäfsigs
die Atomgewichte aller Elemente auf O = 16 zu beziehen. (B. **22**. 1186—92.) FR

Lothar Meyer und **Karl Seubert**, *Die Einheit der Atomgewichte.* Gegen O
WALD (89. II. 13), der sich dem Vorschlage BRAUNER's anschlofs (89. I. 146)
Atomgewichte der Elemente auf O = 16 zu beziehen, heben Vff. die Vorzüge
von DALTON gewählten Einheit H = 1 hervor und erklären wiederum (89. I. 5
von dem Atomgewicht O = 15,96, bezogen auf H = 1, nicht eher abgehen zu wol
bis der sichere Nachweis geführt ist, dafs diese Zahl fehlerhaft ist. Für den Unt
richt ist diese Einheit jedenfalls die bequemste; ferner erklären Vff. das Verhält

O : H in der Form 15,96 : 1 für handlich, aber ganz unhandlich in der von OSTWALD verlangten 16 : 1,0025. Der von OSTWALD herangezogene Vergleich mit dem Meter u. dem Ohm sei darin nicht zutreffend, dafs die Änderung eines Atomgewichtes keine so einschneidende und kostspielige Operation ist, wie die Einführung eines neuen Mafses. (B. **22**. 1392—96. 24/6. [18/5.] Tübingen.) NERNST.

O. Lubarsch, *Über die Absorption von Gasen in Gemischen von Alkohol und Wasser.* Anläfslich der Arbeit von MÜLLER (**89**. I. 774) über die Absorption der CO_2 in obigen Gemischen teilt Vf. die von ihm bei einer analogen Unters., welche im Gange ist, erhaltenen Zahlen mit dem Vorbehalt kleiner Änderungen mit; dieselben betreffen die Löslichkeit der unten verzeichneten Gase in W., dem die darüber befindlichen Gewichtsprozente A. zugesetzt waren, und beziehen sich auf 20° und 760 mm Druck.

Gewichtsprozente Alkohol.

	0,00	9,09	16,67	23,08	28,57	33,33	50,00	66,67	80,00
Sauerstoff . . .	2,98	2,78	2,63	2,52	2,49	2,67	3,50	4,95	5,66
Wasserstoff . . .	1,93	1,43	1,29	1,17	1,04	1,17	2,02	2,55	—
Kohlenoxyd . .	2,41	1,87	1,75	1,68	1,50	1,94	3,20	—	—

Wie man sieht, liegt das Absorptionsminimum für alle drei Gase bei demselben Verdünnungsgrade, welchen MÜLLER auch für die CO_2 auffand. (W. **37**. 524—5. [Mai.] Lab. FRIEDRICHS Gymnasium Berlin.) NERNST.

H. Pellat, *Grenze zwischen Polarisation und Elektrolyse.* Zwei Quecksilberelektroden, von denen die eine von sehr kleiner (1/4 qmm), die andere von sehr viel gröfserer Oberfläche ist, tauchen in einen Elektrolyten (Säure) und werden in einen Stromkreis eingeschaltet, der eine beliebig zu verändernde elektromotorische Kraft und ein sehr empfindliches Galvanometer enthält. Wenn jene kleiner ist als die, welche die erstere Quecksilberelektrode bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisieren würde, bleibt das Galvanometer dauernd in Ruhe; wenn sie aber diesen Wert überschreitet, wird das Galvanometer dauernd abgelenkt, es findet also eine Elektrolyse statt, wie man übrigens auch direkt an der Entwickelung von Wasserstoff erkennen kann. Da nun nach den Entwickelungen von v. HELMHOLTZ bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiertes Hg gegen den Elektrolyten keine Potentialdifferenz besitzt, so schliefst Vf., dafs Elektrolyse erst dann stattfindet, wenn die an der Grenzfläche der Elektroden vorhandene Doppelschicht durch die Polarisation zum Verschwinden gebracht ist.

Wenn an Stelle der Säure als Elektrolyt ein Metallsalz gewählt wird, dessen Metall sich mit dem Hg amalgamiert, so tritt Elektrolyse erst dann ein, wenn die polarisierende elektromotorische Kraft erheblich gröfser als die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende ist; diese Differenz repräsentiert nach dem Vf. die Potentialdifferenz zwischen dem Hg und dem sich ausscheidenden Metall. (Cr. **108**. 1238—41. [17/6.*].) NERNST.

A. Soret, *Über die Okklusion von Gasen bei der Elektrolyse des Kupfersulfats.* In einer früheren Notiz (**89**. I. 177) hat Vf. kurz mitgeteilt, dafs zwischen dem im elektrolytisch gefällten Cu okkludierten Gase und der Temperatur und dem Säuregrade des Elektrolyten gewisse Beziehungen bestehen. Die Fortsetzung dieser Unterss. erlaubt, die Resultate genauer auszusprechen. Vf. bediente sich ziemlich konz. Lsgg. (25%ig) neutral oder mit Schwefelsäure angesäuert, und zwar in Verhältnissen von 0 bis 1/10—9/10 Äq., und sehr schwacher Ströme bei Temperaturen zwischen 10 u. 40°, in einigen Fällen auch bei 2°. Der Einfluſs der Dauer der Elektrolyse zeigt sich, wenn man die Niederschläge vergleicht, welche man aus Elektrolyten von der-

selben Zus. und gleicher Temperatur erhält. Man bemerkt zunächst, daſs das Volum des okkludierten Gases mit Bezug auf das Volum des Cu sich vermindert in dem Maſse, als der Nd. wächst, oder die Elektrolyse andauert, weiter, daſs die Menge der Kohlensäure sich vermehrt. Die totale Verminderung trifft also den Wasserstoff (Polarisation). Der Einfluſs der Temperatur zeigt sich in der Verminderung des okkludierten Gases unter denselben Umständen mit dem Steigen der Temperatur. Gleichzeitig damit wird der Nd. weniger zerbrechlich. Der Einfluſs des Säuregrades des Elektrolyten zeigt sich in einer geringen Steigerung des Gasgehaltes. Bemerkenswert aber ist, daſs die geringste Menge Säure die Natur des Nd. gänzlich verändert. Ein neutrales Bad, welches anfänglich sehr zerbrechliche Ndd. giebt, liefert nach einiger Zeit infolge des Freiwerdens von Säure weniger spröde Ndd.

Das aus neutralem Bade gefällte Metall enthält viel mehr Kohlensäure als das aus sauren Bädern gefällte Metall, und die Menge derselben wächst mit der Temperatur bis zu 30°. Die Kohlensäure bildet dann $^9/_{10}$ des ganzen Volums. Dabei entwickeln sich aus dem Nd. eigentümliche, ziemlich lange und zerbrechliche Baumformen, deren Bildung wahrscheinlich mit der Ggw. eines Überschusses von Kohlensäure in Beziehung steht. Die Kohlensäure entwickelt sich aus dem Metalle viel schneller als der Wasserstoff. Vf. schlieſst mit der Bemerkung, daſs das elektrolytische Kupfer nur zwei Gase enthält, von welchen das eine, der Wasserstoff, in den meisten Fällen überwiegt ($^5/_6$ ist ein ungefährer Mittelwert), und immer, wenn der Elektrolyt sauer ist. Die Zerbrechlichkeit der Ndd. steht in Wechselbeziehung mit der Ggw. überschüssiger Kohlensäure. (Cr. **108**. 1298—1300. [24/6*.].) Sachse.

Ernst Beckmann, *Bestimmung des Molekulargewichts aus Siedepunktserhöhungen.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Bekanntlich ergiebt sich aus der Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösung einer gewissen Menge einer anderen schwerflüchtigen Substanz erfährt, das Molekulargewicht der letzteren. Eine Dampfdruckerniedrigung hat aber eine Siedepunktserhöhung zur Folge; man kann daher das Molekulargewicht einer Substanz auch in der Weise ermitteln, daſs man die Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels bestimmt. Vf. ist es nun gelungen, letztere einer scharfen Messung zugänglich zu machen; die nähere Beschreibung des diesbezüglichen Apparates wird alsbald erfolgen. (ZP. **3**. 603—4. 28/6. [31/5.] Leipzig.) Nernst.

J. H. van't Hoff, *Über die Beziehung zwischen der Affinität in absolutem Maſse und Ostwald's Affinitätsgröſsen.* Vf. nimmt als Maſs der Affinität die Arbeit an, welche die Vereinigung der beiden Ionen einer Säure bei normaler Konzentration zu leisten vermag; durch einen isothermen Kreisprozeſs ergiebt sich für dieselbe der Ausdruck:

$$2T \text{ log. nat. } \frac{1}{k},$$

worin T die absolute Temperatur und k die von Ostwald (**89**. I. 662) eingeführte Affinitätsgröſse der betreffenden Säure bedeuten. Bei den Säuren, die in doppeltnormaler Lsg. mehr als halbgespalten sind, wird obiger Ausdruck negativ. (ZP. **3**. 608—10. 28/6. Amsterdam.) Nernst.

A. Ladenburg, *Molekulargewichtsbestimmungen aus dem osmotischen Druck.* Die bekannte Folgerung der van't Hoff'schen Theorie der Lösungen, wonach der osmotische Druck dem Molekulargewichte der gel. Substanz proportional ist, sucht Vf. praktisch zu verwerten, indem er mit porösen Thonzellen, wie Pfeffer, arbeitet, die eine Niederschlagsmembran als halbdurchlässige Wand enthalten. Näheres über die Methode findet sich nicht in dieser Notiz, die den Zweck hat, dem Vf. das Recht zu wahren, „ungestört in dieser Richtung weiter arbeiten zu können". Einige mit-

geteilte Zahlen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. (B. **22**. 1225—26. 27/5. Kiel.) NERNST.

P. Silow, *Über die Legierungen.* Wie von TAMMAN kürzlich geschehen (**89**. II. 15), wendet auch Vf. auf einige Legierungen die VAN'T HOFF'sche Formel $D = 0{,}02 \frac{T^2}{w}$ an; so schmilzt ein Gemisch von 21,2 Gewichtsteilen Cd und 78,8 Bi bei 146,3°, während reines Bi bei 266,8° schmilzt; daraus berechnet sich die molekulare Erniedrigung D unter der Annahme, daſs Cd im Bi als einzelne Atome gel. ist, zu 500, während obige Formel 461 ergeben würde. Aus der Angabe ferner, daſs 10 Tle. Pb mit 100 Tln. Sn legiert bei 209° schmelzen, und daſs der E. des reinen Pb bei 228° liegt, folgen die Werte 3922 und 3770. Wenn man zu 95 Tln. Pt 5 Tle. Au hinzufügt, sinkt der E. von 1775 auf 1730°; daraus folgen, hier aber unter der Annahme, daſs dem in Pt gel. Au das Molekulargewicht Au_2 zukomme, für D die Werte 3358 und 3085. Die Übereinstimmung in obigen Zahlen ist verhältnismäſsig nicht übel; Vf. beabsichtigt, über diesen Gegenstand eigene Messungen anzustellen. (ZP. **3**. 605—7. 28/6. [24/5.] Warschau.) NERNST.

G. D. Liveing, *Über Lösung und Krystallisation.* Alle Vorgänge in der Natur, die „von selbst" vor sich gehen, sind mit einer Vergröſserung der Entropie verbunden; es muſs demnach auch die Ablagerung des festen Salzes aus einer Lsg. mit einer Entropiezunahme verknüpft sein. Die Entstehung einer neuen Oberfläche im Innern der Lsg. verlangt aber eine Energiezufuhr, die hier wesentlich als Oberflächenspannung auftritt, und bringt daher einen Entropieverlust mit sich; dieser Umstand würde das Bestehen übersättigter Lsgg. erklären. Die nötige Energiezufuhr kann nun zuweilen durch eine kleine mechanische Erschütterung geliefert werden, oder die feste Substanz kann sich an einer bereits vorhandenen Oberfläche (Gefäſswand) ausscheiden.

Bei der Krystallisation werden sich diejenigen Flächen am häufigsten bilden, bei denen die Oberflächenenergie ein Minimum ist; Vf. macht die Hypothese, daſs dies bei gröſstmöglichster Nähe der Krystallmoleküle der Fall ist, und nimmt bei der speziellen Formulierung obiger allgemeiner Prinzipien der Einfachheit willen an, daſs die Krystallform durch die Gruppierung und nicht durch eine polare Beschaffenheit der Moleküle bedingt ist. Indem durch geometrische Betrachtungen die Lage der Flächen aufgesucht wird, in denen die Konzentration der Moleküle pro Flächeneinheit am gröſsten ist, bestimmt Vf. für die verschiedenen Krystallsysteme diejenigen Flächen, deren Bildung am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat, und findet im allgemeinen ziemliche Übereinstimmung mit der Erfahrung; wo es nicht der Fall ist, wird eine veränderte Anordnung der Moleküle zu Hilfe genommen. Bei den hemiëdrischen Formen muſs wegen der unsymmetrischen Verteilung der Oberflächenkräfte eine Deformation im Innern entstehen, die, weil mit Energieaufwand verbunden, im allgemeinen der Krystallbildung hinderlich ist. Als Beispiel hierfür sieht Vf. rechts- und linksdrehende Weinsäure an, die aus der Lsg. einzeln nur schwer, zusammen aber leicht als inaktive Säure auskrystallisieren, weil bei dieser die entgegengesetzten Deformationen sich aufheben. (Cambridge. Phil. Trans. [14.] **3**. 1—24. — Bei. **13**. 281—84. 21/6.) NERNST.

F. Wald, *Ein Beitrag zur Theorie der Krystallisation.* Daraus, daſs die Kohäsion der Körper nicht nur durch Anwendung äuſserer Arbeit, sondern auch durch Temperaturerhöhung (beim Schmelzen) sowie durch Adhäsion (beim Lösen) überwunden werden kann, schlieſst Vf., daſs dieselbe keine rein potentielle Energie ist, wie es aus der üblichen, den atomistischen Hypothesen entnommenen Anschauung folgt, sondern durch der chemischen Affinität ähnliche Kräfte hervorgerufen wird. Es wird der Versuch gemacht, die Erscheinungen der Krystallisation thermodynamisch

zu behandeln; die Betrachtungsweise des Vf's. läßt sich im Auszuge nicht wie geben, und sei nur das wichtigste von ihm erhaltene Resultat angeführt, wonach Konzentration einer Lsg. von den Dimensionen der Krystalle abhängt, die mit ihr Berührung sind; analog ist auch der Erstarrungspunkt einer Fl. durch die Dim sionen der mit ihr in Berührung befindlichen Eiskrystalle bedingt; doch dürften des Vf.'s eigener, übrigens nur äußerst unsicher möglichen Schätzung diese Phänom der Beobachtung kaum zugänglich sein. (ZP. 3. 572—87. 28/6.) Nernst

W. Ostwald, *Zur Dissociationstheorie der Elekrolyte. Erster Teil. Die Sä bildung.* Nach der Dissociationshypothese sind die meisten Neutralsalze, sowie starken Basen u. Säuren in nicht zu konz. Lsgg. zum größten Teil in ihre Ionen z fallen. Wenn man also z. B. Kali und Chlorwasserstoff mischt, so findet folgen Vorgang statt: der positive Bestandteil der Basis und der negative der Säure blei ganz ungeändert, aber der negative Bestandteil der Basis, die Hydroxylgruppe, u der positive der Säure, der Wasserstoff, treten zusammen u. bilden W. In dies Wasserbildung besteht der ganze Neutralisationsvorgang, eine Au fassung, die sich von der bisher üblichen vollkommen unterscheidet. Eine Kon quenz derselben ist nun die, daß die Neutralisationswärme von der Natur der (starke Basis u. Säure unabhängig sein muß. Dies ist thatsächlich der Fall, und weist d Vf. an einer sehr großen Zahl von Beispielen nach. Die Wärmeentwickelung d Neutralisation beträgt im Mittel etwa 13500 cal. und entspricht dieselbe also d Verbindung von 1 g positiv geladenem H + 17 g negativ geladenem OH zu gewöhn lichem H_2O; die Bildungswärme des W. aus den gasförmigen Elementen beträgt be kanntlich 68 400 cal.

Anders ist es, wenn Säure oder Basis schwach, d. h. nicht völlig dissociiert sind. Wenn diese sich zu dem (nahezu völlig dissociiertem) Salze in Lsg. vereinigen, so besteht die Wärmeentwickelung bei der Mischung außer der Bildungswärme des W aus seinen Ionen noch aus der Dissociationswärme des nicht gespaltenen Teiles der Säure und Basis. Thatsächlich hört dann auch, wie Vf. wiederum an einer großen Anzahl von Beispielen zeigt, bei den schwachen Säuren und Basen die Konstanz der Neutralisationswärme auf, und zwar sind die Abweichungen sowohl positiv wie negativ; die Dissociation der Säuren und Basen in ihre Ionen ist also bald mit Wärmeentwickelung, bald mit Wärmeverbrauch verknüpft.

Wenn man zwei Salze, die meistenteils zum größten Teile in ihre Ionen dissociiert sind, in Lsg. zusammenmischt, so bleiben die Ionen ungeändert; es darf also nach der Theorie keine Wärmeentwickelung auftreten. Diese Forderung ist aber identisch mit dem längst empirisch gefundenen Gesetze der *Thermoneutralität*, wonach die Wechselwirkung neutraler Salze ohne merkliche Wärmeentwickelung erfolgt; hiervon hat man sich bisher nicht Rechenschaft geben können. Diejenigen Salze aber, die sehr wenig dissociiert sind, wie namentlich die Halogenverbb. des Hg und Cd, müssen von obigem Gesetze abweichen, denn wenn z. B. die Ionen von Hg u. Cl zusammentreffen, so findet ziemlich vollständige Vereinigung zu dem wenig dissociierten Quecksilberchlorid statt; thatsächlich beobachtet man in diesem Falle auch eine Wärmeentwickelung.

Wenn man zu einem Salze eine starke Säure hinzuthut, so findet keine Veränderung statt; sämtliche Ionen bleiben nach wie vor in Freiheit; wenn man aber die wssr. Lsg. des Salzes einer schwachen Säure, z. B. Natriumacetat mit einer starken Säure, z. B. HCl mischt, so sind im ersten Augenblick der Mischung folgende Ionen unverbunden in Lsg.: + H, + Na, — Cl, — CH_3COO; nun können aber + H und — CH_3COO nicht nebeneinander bestehen, sondern vereinigen sich zu nicht dissociierter Essigsäure, und es bleiben die Ionen + Na und — Cl übrig in demselben Zustande, wie sie z. B. in einer Chlornatriumlsg. vorhanden sind. Mit dieser Anschauung sind

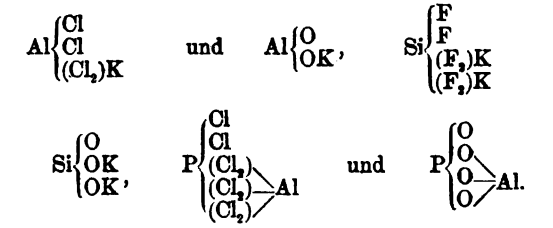
wie Vf. im einzelnen nachweist, auch die von ihm früher gemessenen Volumänderungen beim Mischen von Salzen, Basen und Säuren im Einklang.

Zweiter Teil. Normale und anormale Reaktionen. Bei denjenigen Rkk., die sich schnell in wssr. Lsg. abspielen und daher in der analytischen Chemie Verwendung zur Erkennung gewisser Stoffe dienen, handelt es sich stets um die Wechselwirkung von Elektrolyten; das Chlor wird von Silberlsgg. überall da und nur da schnell und vollständig gefällt, wo es als Ion vorhanden ist, daher nicht z. B. in den Chlorsubstitutionsprodd. der Essigsäure. Doch findet nach längerer Zeit auch hier wenigstens eine teilweise Fällung statt, woraus man schliefsen mufs, dafs die Monochloracetate aufser der Dissociation in Metall und Säureradikal sich auch noch, aber in äufserst geringer Menge, in Cl und $MeOCOCH_2$ zerspalten. Dies führt auch zu einer neuen Auffassung über die Konstitution der Doppelsalze; dieser Name darf keiner anderen Verb. zweier Salze oder dergl. beigelegt werden, welche andere Rkk. giebt als die einzelnen Bestandteile; die eigentlichen Doppelsalze existieren nur in festem Zustande, aber nicht in Lsg. Wenn hingegen andere, sogenannte „Doppelsalze", wie Kaliumplatinchlorid und Kaliumchromoxalat, neue charakteristische Rkk. liefern und demnach neue Ionen bilden, so hat man es mit Salzen zusammengesetzter Säuren zu thun. In den speziellen Fällen bietet die Entscheidung mittels Unters. der elektrischen Leitfähigkeit oder der Gefrierpunktsdepression keine Schwierigkeit. (ZP. 3. 588—602. 28/6. [Mai.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Anorganische Chemie.

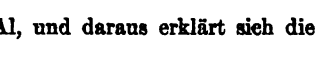
Ira Remsen, *Über die Natur und Struktur der Doppelhaloidsalze.* Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Haloiddoppelsalze zeigt, dafs, wenn ein Haloid eines Elementes sich mit einem Haloid eines Alkalimetalls zu einem Doppelsalz vereinigt, die Zahl der Moleküle des Alkalihaloids, welche mit einem Molekül des anderen Haloids verbunden sind, niemals gröfser und allgemein kleiner ist, als die Zahl der Halogenatome in dem letzteren Haloid. Bei der Zusammenstellung der Doppelhaloide sind die Doppelverbb. mit Ammoniumhaloiden nicht berücksichtigt, weil unter ihnen, durch die Natur des Stickstoffes bedingt, mehr komplexe Verbb. vorhanden sind, als unter den anderen Doppelhaloiden. Die Verbb. zweier Haloidsalze zeigen eine grofse Analogie mit den Verbb. zweier Oxyde. So ist das Aluminiumdoppelsalz $NaAlCl_4$ ganz analog dem Natriumaluminat $NaAlO_2$; das Kieselfluorkalium K_2SiF_6 entspricht, dem Kaliumsilikat, K_2SiO_3, und die Verb. $FePCl_5$ ist analog dem Ferriphosphat, $FePO_4$. Die Analogie zwischen den Doppelhaloiden und den Oxygenverbb. derselben Elemente zeigt sich auch darin, dafs zum Zustandekommen der komplexeren Verb. in beiden Fällen immer die Ggw. eines Haloids eines Alkali- oder eines Erdalkalimetalls notwendig ist. Wenn Kali sich mit Thonerdehydrat verbindet, so nimmt man an, dafs das letztere als Säure, ersteres als Base wirkt, ebenso mufs auch, wenn zwei Haloide auf einander wirken, das eine sauer, das andere basisch sein; Aluminiumchlorid z. B. bildet Doppelchloride nur mit solchen Chloriden, die Elemente von stark basischen Eigenschaften enthalten. Bei den alten dualistischen Formeln trat die Analogie zwischen den Doppelhaloiden und den Sauerstoffsalzen noch schärfer hervor; aber auch mit den neueren Auffassungen läfst sie sich gut vereinigen. Wie zwischen den sauren Oxyden und den basischen das Wasser das bindende Glied ist, indem es sich gegen die basischen Oxyde als Säure, gegen die sauren als Base verhält, so spielt als Vermittelung zwischen den basischen u. sauren Haloiden der Halogenwasserstoff die vermittelnde Rolle. Wie aus SO_3 und H_2O H_2SO_4, so entsteht aus SiF_4 und $2HF$ H_2SiF_6. Solcher Verbb. von Haloiden mit Halogenwasserstoffsäure sind uns nur wenige bekannt. Könnten wir in derselben

Weise, wie wir W. als allgemeinstes Reagens benutzen, eine entsprechende Halo verb., etwa HCl, als solches anwenden, so würden wir zweifellos mehr solcher V kennen lernen. Aber wie niemand zweifelt, dafs die Verbb. zweier Sulfide o Salze sind, wiewohl die entsprechenden Schwefelwasserstoffverbb. noch nicht bek sind, so mufs man auch für die Doppelhaloide die Analogie mit den Sauerstoffs anerkennen. Diese Analogie läfst sich aber nur unter der Annahme erklären, zwei miteinander verbundene Halogenatome dieselbe Rolle spielen können, wie sogenannte bindende Sauerstoffatom in den Sauerstoffsalzen. Unter dieser Annah sind analog konstituiert:



Diese Annahme ist aber nur möglich, wenn sich zwei Halogenatome miteinand zu einer zweiwertigen Gruppe vereinigen. Der Möglichkeit einer solchen Vereinigu widerspricht freilich die Valenztheorie. Dieselbe hat zwar schon die Einwertigk der Halogene gegenüber dem Sauerstoff fallen gelassen, hält aber noch fest an d Einwertigkeit gegenüber den positiven Metallen; aber auch die letztere Ansicht wi gegenüber den Thatsachen fallen gelassen werden müssen. HORSTMANN (Lehrbuch der physikal. und theoret. Chemie) hat die Analogie zwischen Doppelhaloiden u Sauerstoffsalzen erkannt, meint aber, die Valenzlehre hätte die Analogie gestört. W glaubt aber mit Recht, dafs eine grofse Anzahl wohl festgestellter Thatsachen mehr wert sind, als eine Phase der unvollkommenen und immer wechselnden Valenz hypothese.

Die entwickelte Ansicht wird auch mehrere bisher schwer erklärliche Thatsachen deuten können. Das Aluminiumchlorid wäre aufzufassen als Verbindung



und daraus erklärt sich die hohe DD. bei Temperaturen gerade über dem K.; erst bei höheren Temperaturen zerfällt sie in die einfachere Form $AlCl_3$. Die Alkylverbb. des Aluminiums haben immer die einfache Formel $Al(CH_3)_3$. Auch für andere Metallchloride wird diese Erklärungsweise Anwendung finden können. Ferner wird unter derselben Annahme die Wirkung des Aluminiumchlorids in den von FRIEDEL u. CRAFTS angegebenen Rkk. befriedigend erklärt. Äthylchlorid z. B. wirkt in Ggw. von $AlCl_3$ stärker substituierend, weil sein Chlor von dem Chlor des Aluminiumchlorids angezogen wird, und die Äthylgruppe infolge dessen weniger fest gebunden ist.

Aus der obigen Theorie ergiebt sich für die Nomenklatur der Doppelhaloide, dafs, wie man die Doppelsalze mit Platinchlorid *Chloroplatinate*, so die mit Zinkchlorid *Chloroxinkate*, die mit Magnesiumchlorid *Chloromagnesate* nennen mufs. Die Verb. von Bleijodid mit Jodwasserstoffsäure heifst dann Jodobleisäure, die von HCl mit Goldchlorid Chlorgoldsäure etc. [Die Ansichten des Verf.'s zeigen eine gewisse Analogie mit der von M. TRAUBE (vgl. u. a. **89**. II. 236) entwickelten Theorie der Verbb. vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds. Auch TRAUBE nimmt an, dafs ein Doppelatom des Sauerstoffes als zweiwertiges Radikal wirkt, u. auch gegen TRAUBE's Ansichten ist als Haupteinwand die Unvereinbarkeit mit der Valenztheorie in ihrer

heutigen Gestalt geltend gemacht worden. Ref.]) (AmCh. **11**. 291—319. JOHN HOPKINS Univ. Mai.) BODLÄNDER.

Otto Pettersson und K. Sondén, *Über das Absorptionsvermögen des Wassers für die atmosphärischen Gase.* Für die Absorptionskoeffizienten des N u. O in W. haben neuere Beobachter wiederholt Zahlen erhalten, welche von den aus BUNSEN's Daten berechneten nicht unerheblich abweichen, so besonders kürzlich L. W. WINKLER (**88**. 1590). Vff. haben nun mit dem von PETTERSSON (B. **22**. 1434 [1889]) angegebenen Apparate die Frage aufs neue untersucht und folgende Zahlen erhalten, die sich auf 760 mm Druck und die daneben stehenden Temperaturen beziehen und die in einem Liter gel. ccm der beiden Gase angeben.

t	N	O	O in % $= 100 \frac{O}{N + O}$
0°	19,53	10,01	33,88
+ 6	16,34	8,28	33,60
+ 6,32	16,60	8,39	33,55
+ 9,18	15,58	7,90	33,60
+13,70	14,16	7,14	33,51
+14,10	14,16	7,05	33,24

Die Zahlen stimmen recht gut mit den WINKLER'schen, nur finden Vff. den Sauerstoffprozentgehalt viel weniger von der Temperatur beeinflufst.

Vff. haben ferner eine Anzahl natürlicher Wässer analysiert, wobei sie in den meisten Fällen den Gehalt an O kleiner fanden, als der Sättigung entspricht. Zu beachten ist bei derartigen Analysen, dafs im Brunnenwasser zuweilen, selten in See- oder Teichwasser auch CH_4 gel. sich findet; dies erkennt man daran, dafs der Gehalt an N sich gröfser ergiebt, als der Sättigung entspricht, und mufs in diesem Falle das Stickstoffvolum noch mit O und H verpufft werden. Je gröfser das Sauerstoffdefizit ist, um so gröfser ist gewöhnlich der Gehalt an CO_2, der im Stockholmer Wasserleitungswasser im Spätsommer sein Maximum erreichte. (B. **22**. 1439—46. 24/6.) NERNST.

C. F. Cross und E. J. Bevan, *Die Bedingungen der Einwirkung von Salpetersäure.* Im Anschlufs an die Unterss. von VELEY über die Einw. von Salpetersäure auf Kupfer (**89**. II. 247) teilen Vfl. frühere Beobachtungen mit, wonach die Hydrolyse von Lignocellulose durch Salpetersäure bei Ggw. von Harnstoff verhindert wird. Auch die Einw. von Salpetersäure auf Kupfer haben Vff. durch Zufügung von Harnstoff verhindern können. Die Wirkung des Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle und auf Jutefaser wird durch Harnstoff nicht beeinflufst, ein Beweis, dafs die entstehenden Derivate Alkylnitrate sind; wo dagegen wirkliche Nitroderivate gebildet werden, hat Harnstoff, wie PERKIN gezeigt hat, einen sehr wesentlichen Einfluſs. Andererseits vermag die Ggw. von Salpetersäure die oxydierende Einw. der von den Vffn. für die Elementaranalyse organischer Stoffe vorgeschlagenen Lg. von Chromsäureanhydrid in Schwefelsäure (**88**. 1088) bei den Amiden zu befördern. Harnstoff, Anilin und ähnliche werden durch das Chromsäuregemisch nicht oxydiert, wohl aber erfolgt vollständige Oxydation dieser Stoffe, wenn etwas Salpetersäure zugefügt wird. Vff. vermuten, dafs die Salpetersäure trotz der Ggw. des stark oxydierenden Mediums zu salpetriger Säure reduziert werde, und dafs diese in bekannter Weise den Stickstoff der Amide frei mache. Vff. wollen diese Rk. noch weiter studieren. (ChN. **60**. 13—14.) BODLÄNDER.

E. P. Harris jun., *Beiträge zur Kenntnis des Siliciums.* Nach GATTERMANN gelingt die Reduktion der Kieselsäure (feinst zerriebener weifser Sand) leicht durch

Erhitzen derselben im Gebläse mit Magnesiumpulver, und lassen sich aus dem Pr sonst schwierig zugängliche Siliciumderivate darstellen. So wurde vom Vf. das dun braune poröse Reduktionsprod. in kleinen Stücken oder zerrieben in Röhren trocknem Chlor, resp. Brom, resp. Jod unter geringer Erwärmung behandelt hierbei folgende Körper erhalten: a. Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$ (K. 59°, farblose, bewegliche Fl.), b. Bromsilicium, $SiBr_4$ (K. 153—154°, farblose Fl.), c. Jodsilicium SiJ_4 (zers. sich beim Erhitzen, farblose Krystalle). Beim Behandeln von Chlorcium mit trocknem Ammoniak erhält man unter starker Wärmeentwickelung *Stickstoffsilicium*, $Si(NH)_2$ oder $NH_2.Si{\equiv}N$ (schneeweifses Pulver), was näher untersucht werden wird. Trocknes Salzsäuregas wirkt auf die Schmelze unter Bildung eines weifsen Körpers (s. u.) ein, welcher wahrscheinlich sekundär durch das aus MgO und 2 HCl entstehende W. gebildet wird. Wird die Schmelze vorher zur Entfernung des Magnesiumoxydes mit verd. Salzsäure behandelt und der getrocknete Rückstand derselben Rk. unterzogen, so erhält man neben dem weifsen Körper Siliciumchloroform, $SiHCl_3$ (K. 42—44°, leichte, farblose, brennbare Fl.). Ein noch auftretendes, nicht kondensierbares, mit grünlicher, rauchender Flamme brennendes Gas, welches, auf W. geleitet, die oben erwähnte weifse, flockige M. (*Silicoameisensäure*) giebt, scheint ein niedriges Siliciumchlorid, etwa SiH_2Cl_2, zu sein. (Dissertation 1889. Göttingen.) WACHTER.

E. P. Perman, *Der Siedepunkt von Kalium und Natrium.* (JCh. **55**. 329—3 — C. **89**. II. 20.) ARENDT.

Rudolf Hefelmann, *Zur Kenntnis des Natriumcarbonats.* Wasserfreies Natriumcarbonat verlor, auf starke Rotglut erhitzt, bis zu 3,22% seines Gewichtes an Kohlensäure. Aus diesem Grunde empfiehlt sich zur Urprüfung der Normalsäuren chemisch reines Calciumcarbonat an Stelle geschmolzenen Natriumcarbonats. (ZAng. 1889. 374.) BODLÄNDER.

Charles Bullock, *Über die Darstellung und Eigenschaften von metallischem Mangan.* Während Mangan, welches man aus dem Oxyd durch Erhitzung mit Kohle erhält, sich an der Luft sofort oxydiert, kann man durch Reduktion von geschmolzenem Manganchlorid mittels Natrium in Ggw. von Flufsspat ein reines Mangan darstellen, welches sich an der Luft nicht stärker verändert als Eisen. Das Metall ist spröde mit stahlweifsem Bruch und sehr hart, so dafs es fast Glas schneidet. Die Bruchflächen verlieren an der Luft erst nach sehr langer Zeit ihren Glanz. D. 7,072; nach dem Umschmelzen unter Chlornatrium stieg D. auf 7,153. Mangan, welches ohne Ggw. von Flufsspat dargestellt war, hatte D. 7,231. Da das mit Anwendung von Flufsspat gewonnene etwas Calcium enthielt, so sucht Vf. in diesem Gehalte den Grund des geringeren D. ersteren Präparates. (ChN. **60**. 20.) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Die Einwirkung von Silicium auf Gold, Silber, Platin und Quecksilber.* Eine Verb. von Platin u. Silicium läfst sich durch Erhitzung von Platin mit amorphem Silicium zur hellen Rotglut darstellen; noch leichter wird sie erhalten, wenn man amorphes Silicium mit Platinmohr unter einer Schicht von Kieselfluorkalium im bedeckten Tiegel erhitzt. Man erhält eine spröde M. von krystallinischem Bruch, die in Säuren schwer l. ist und etwa 10% Silicium enthält. — Silber und Gold verbinden sich mit Silicium direkt nicht, sondern nur, wenn letzteres im status nascens auftritt. Man erhitzt Silber oder Gold mit Natrium unter einer Schicht von Kieselfluorkalium. Bringt man von der so erhaltenen Legierung nur ein kleines Körnchen in geschmolzenes Silber oder Gold, so nehmen diese Metalle jetzt eine grofse Menge, bis zu 10%, fertig gebildetes Silicium leicht auf, während die reinen Metalle, wie erwähnt, nichts davon aufnehmen. Eine Legierung von Silicium mit Quecksilber konnte nicht dargestellt werden. (ChN. **60**. 5—6. Liverpool.) BODL.

K. Thümmel, *Über Quecksilberoxychloride.* Quecksilberoxychloride und -bromide

wurden schon früher vom Vf. durch Einw. von Alkalicarbonat, resp. Dicarbonat auf Quecksilberchlorid gewonnen (Ar. **23**. 1885. 918), und wurden diese Unterss. auch auf die Einw. von Quecksilberoxyd auf Quecksilberchlorid ausgedehnt, hierbei aber zum Teil von ROUCHER verschiedene Resultate erhalten. Es kommen nämlich hierbei aufser der Temperatur, der Art des Lösungsmittels und der mechanischen Wirk. (Reibung) noch chemische Wirkk. in Betracht, und ist vor allem auf die Mengenverhältnisse Rücksicht zu nehmen, welche ROUCHER so ziemlich aufser Acht gelassen hat. ROUCHER beschreibt 15 Quecksilberoxychloride, welche sich nach Vf. auf fünf einheitliche Verbb. reduzieren lassen, und zwar: 1. Quecksilberoxydichlorid, HgO. $2HgCl_2$ (feines, gelbes Pulver, unter dem Mikroskop kleine farblose, polyedrische Krystalle). Es ist in allen, mit Quecksilberoxyd behandelten Quecksilberchloridlsgg. vorhanden und wird am besten durch Erwärmen von gelbem oder rotem Quecksilberoxyd (1 Tl.) mit $HgCl_2$ (10 Tle.) und W. (60 Tle.) im Wasserbade unter Umrühren erhalten. Es zers. sich durch k. A. oder Erwärmen mit W. unter Abscheidung von Dioxychlorid. 2. Quecksilbermonoxychlorid, $HgO.HgCl_2$, konnte bis jetzt nicht isoliert werden. 3. Quecksilberdioxychlorid, $2HgO.HgCl_2$, wurde erhalten: a. als rotes Dioxychlorid (rubinrote Tafeln) durch Zusammenbringen von Lagg. von $NaHCO_3$ (2 Mol.) mit $HgCl_2$ (1 Mol.). Dieses wird durch Alkalicarbonate und Alkalichloride in Tetraoxychlorid, und beim Erhitzen für sich zers. in das b. polymere schwarze Dioxychlorid (unter dem Mikroskop schwarze Tafeln [Rhomben], geben beim Reiben ein dunkelrotes Pulver). Dieses entsteht besonders beim Eintragen von Quecksilberoxyd (auch von Trioxychlorid) in heifse Quecksilberchloridlsg. 4. Quecksilbertrioxychlorid, $3HgO.HgCl_2$ (unter dem Mikroskop hellgelbes Präparat, blafsgelbe Nadeln, rotgelbes Präparat, abgestumpfte gelbe Säulen). Rein erhält man dasselbe durch Behandeln von frisch gefälltem, gelbem oder geschlemmtem, rotem Quecksilberoxyd mit Quecksilberchloridlsg. Mit W. im Dampfbade erhitzt, zerlegt es sich in krystallinisches schwarzes Di- und braunes Tetraoxychlorid. 5. Quecksilbertetraoxychlorid, $4HgO.HgCl_2$ (braunes, amorphes Pulver oder braune, rotbraune bis bronzefarbene sechsseitige Tafeln). Die amorphe Verb. entsteht durch Fällen von Quecksilberchloridlagg. (1 Tl) mit Alkalidicarbonat (30—35 Tle.). Krystallisiert erhält man es u. a. beim Schütteln von wss. Quecksilberchloridlsgg. mit rotem Quecksilberoxyd (1 : 6). Beide Modifikationen geben mit Lauge gelbes Oxyd. Zu bemerken ist noch, dafs alle Oxychloride beim trocknen Erhitzen ein Gemisch von Chlorür und Chlorid geben, und dafs A. und Ä. in der Kälte, W. beim Erwärmen aus diesem wie aus anderen Oxychloriden oxydhaltiges Chlorid aufnehmen. (Ar. **227**. 589—605. 15/6. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) WACHTER.

Organische Chemie.

H. G. Colman und **W. H. Perkin jun.**, *Acetopropyl- und Acetobutylalkohol.* (JCh. **55**. 352—59. — C. **89**. II. 23.) ARENDT.

F. S. Kipping u. **W. H. Perkin jun.**, *α-ω-Diacetylpentan und α-ω-Dibenzoylpentan.* (JCh. **55**. 330—52. — C. **89**. II. 25.) ARENDT.

H. T. Brown u. **G. H. Morris**, *Bestimmung des Molekulargewichtes der Kohlehydrate.* (JCh. **55**. 462—72. — C. **89**. II. 122.) ARENDT.

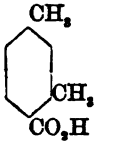
H. T. Brown und **G. H. Morris**, *Über das Amylodextrin von W. Nägeli und seine Beziehung zu löslicher Stärke.* (JCh. **55**. 449—62. — C. **89**. II. 124.) ARENDT.

E. P. Harris jun., *Über die Einwirkung von Harnstoffchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* GATTERMANN u. SCHMIDT stellten Harnstoffchloride durch Einw. von Phosgen auf entsprechende salzsaure Amine, z. B. auf Chlorammonium, dar, in welch letzterem Falle das sehr reaktions-

fähige Carbaminsäurechlorid, $NH_2—CClO$, entsteht. Mit Kohlenwasserstoffen reagiert Harnstoffchlorid unter Bildung von ausschliefslich Säureamiden:

$$RH + Cl—CO(NH_2) = R—C(=O)—NH_2 + HCl,$$

welche Amide leicht zu Säuren verseift werden können, wie SCHMIDT dieses u. a. beim Benzol, Toluol, p-Xylol, Cumol und Naphtalin durchführte. Letztere Arbeit setzte Vf. fort, indem die Rk. auf die komplizierteren Kohlenwasserstoffe angewendet wurde. Das nach GATTERMANN und SCHMIDT (**87**. 631) aus Chlorammonium und Phosgen bei 400—500° erhaltene Harnstoffchlorid (farblose Fl.) liefert beim Umschütteln und schwachen Erwärmen mit m-Xylol unter Zugabe von fein pulverisiertem Aluminiumchlorid das *Amid*, $C_6H_3(CH_3)_2(CONH_2)$ (F. 180°, glänzende Nadeln), welches durch Verseifung mittels alkoh. Kalilauge in die *Xylylsäure* FITTIG's:



(F. 126°, farblose Nadeln) übergeht. Auch hier war also die Substitution in der p-Stellung zu einer der beiden gleichwertigen Methylgruppen erfolgt. Die nun folgenden, auf gleiche Weise erhaltenen Amide und aus ihnen gewonnenen Säuren sollen der Übersicht wegen in eine Tabelle gebracht werden, wobei noch bemerkt werden soll, dafs das Gesetz der p-Substitution sich überall geltend machte, und dafs die Rkk. mehr oder weniger leicht verliefen:

Kohlenwasserstoffe	*Amide*	*Säuren*
o-Xylol	$C_6H_3(CH_3)_2CONH_2$ (F. 136—137°, glänz. Nad.	p-Xylylsäure (F. 164—165°) (FITTIG und LAUBINGER)
Mesitylen	$C_6H_2(CH_3)_3CONH_2$ (F. 184°, glänz. Blätter)	β-Isodurylsäure (F. 151°)
Durol	$C_6H(CH_3)_4CONH_2$ (F. 172-173° atlasgl. Tafeln)	Tetramethylbenzoësäure (F. 112°, Blättchen)
Diphenyl		(F. 212—215°, kleine Nadeln)
Acenaphten	$C_{13}H_{11}ON$ (F. 198°, Blättch.)	Acenaphtencarbons. (F. 217°, Nad.)
α-Äthylnaphtalin	$C_{10}H_6(C_2H_5)(CONH_2)$, (F. 166°), farbl. Nadeln	$C_{10}H_6(C_2H_5)(CO_2H)$, (F. 132°, schwach gelbe, lichtbrech. Nadeln)

Durch Oxydation der *Acenaphtencarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_2$ (F. 217°), mit alkalischer Permanganatlsg. erhielt Vf. die *Naphtalintricarbonsäure* (F. 263—265°). Zu bemerken ist noch, dafs bei obiger Reaktion die $CO.NH_2$-Gruppe bei den Homologen des Benzols in die o-Stellung tritt, wenn die p-Stelle besetzt ist, und dafs bei den Homologen des Naphtalins die Rk. nur bei den α-, nicht aber bei den β-Derivaten gelingt. (Dissert. Göttingen 1888.) WACHTER.

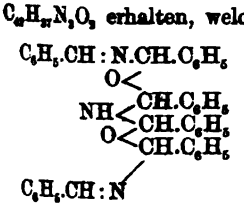
E. Paternò, *Über die durch Alkohole hervorgebrachte Erniedrigung im Gefrierpunkte des Benzols.* Äthylalkohol, Monochlorhydrin, Isopropylalkohol, Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol, Caprylalkohol, Cetylalkohol, Benzylalkohol gaben in Bzl gel. bei sehr grofsen Verdünnungen normale oder wenigstens angenähert normale Depressionen; bei zunehmender Konzentration aber sinkt der Erniedrigungskoeffizient aufserordentlich. Der Umstand, dafs RAOULT für die molekulare Depression der Alkohole in Bzl. Zahlen, die sich der Hälfte der normalen nähern, gefunden hat, läfst sich nur dadurch erklären, dafs er zufällig gerade Lgg. solcher Konzentration untersucht hat, bei welcher der Erniedrigungskoeffizient so weit gesunken ist.

Übrigens sind die vorstehenden Resultate grofsenteils bereits von E. BECKMANN (**88**. 1499) gefunden worden, und ist daselbst auch die Angabe RAOULT's bereits berichtigt. (B. **22**. 1430—33. 24/6. [Mai.] Palermo.) NERNST.

Edgar v. Boyen, *Zur Bildung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Das in Neuhammer so reichlich auftretende *Reten* findet sich in den letzten Destillaten des Nadelholzteers. Die Destillation wird dort mit Dampf unterstützt, u. enthalten die Blasen, welche nicht zur Trockne getrieben werden, als Destillationsrückstand ein mehr oder weniger sprödes Pech. Verf. destillierte dasselbe mit auf 200° erhitzten Wasserdämpfen u. erhielt zum Teil in Natronlauge l. Harzsäuren, zum Teil flüssige hochsiedende KW.-stoffe. Bei der Destillation über freiem Feuer erhielt Verf. ein Destillat, welches zum gröfsten Teile aus neutralen Körpern bestand, u. aus welchem sich nach längerer Zeit Retenkrystalle abschieden. Nun ist nach BAMBERGER das Tetrahydroreten ein zähflüssiges Öl, welches bei Luftabschluſs längere Zeit flüssig bleibt, in offenen Gefäſsen aber allmählich krystallinisch erstarrt infolge der Oxydation zu Reten, so daſs die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, die Bildung des Retens gehe aus seinen präexistierenden flüssigen Hydrüren und letztere aus der Abiëtinsäure der Coniferen hervor.

In einer früheren Mitteilung (**89**. I. 685) hat Vf. angeführt, daſs das Auftreten des *Picens* am reichlichsten bei der Destillation der Braunkohlenparaffinmasse beobachtet wird. Das Picen bildet sich hierbei aus dem schweren und hochsiedenden KW-stoffe, welcher in der Paraffinmasse enthalten ist, u. welcher zum Teil Hydrüre des Picens enthält. Eine ebenso reichliche Bildung des Picens beobachtete Vf. neuerdings bei der Destillation der gesammelten letzten Destillate der schwersten und zugleich am höchsten sd. neutralen Öle des Teers, welche selbst in der Winterkälte kein Paraffin mehr ausschieden. Durch Natronlauge von noch vorhandenem Kreosot befreit und mit überhitztem Dampfe destilliert, wurde zunächst eine über 360° sd. Fraktion erhalten, welche citronenhell und klar war und wenig fluoreszierte. Die letzten Fraktionen dagegen zeigten stark grüne Fluoreszenz u. schieden schon nach wenigen Tagen reichliche Mengen von Picen ab. Das Öl wurde mit Schwefelsäure von 66° B. behandelt u. machte nach der Neutralisation den Eindruck eines klebrigen hellfarbigen Schmieröls. Bei der Destillation mit Schwefel nach dem KELBE'schen Verfahren oder für sich schied sich Picen aus. Für die Bildung des Picens aus Braunkohle ist somit die Annahme die wahrscheinlichste, daſs dieser Kohlenwasserstoff aus seinen in den am höchsten sd. neutralen Teerölen enthaltenen Per- oder Polyhydrüren durch Oxydation, geschehe diese durch den Sauerstoff der Luft oder durch Schwefel, in der Siedehitze gebildet werde. (ChZ. **13**. 870. 3/7. 905. 10/7.) SACHSSE.

A. Pinner, *Über Benzaldehyd.* Um *Benzylidenimid*, $C_6H_5CH:NH$, zu gewinnen, studierte Vf. die Rk. zwischen Benzaldehyd u. Ammoniumacetat. Es wurde eine Verb. $C_{42}H_{37}N_3O_3$ erhalten, welche als *Benzalimid* bezeichnet und gemäfs folgender Formel

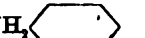


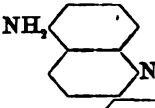
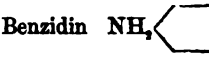
aufgefafst wird. Bei einem Vers. wurde eine andere Verb. erhalten, welche *Acetylbenzylidenimid*, $C_6H_5.CH:N.C_2H_3O$, sein könnte.

Benzalimid, Prismen, F. 247°, in der K. fast unl., swl. in der Hitze in A., Eisessig, Bzl., Aceton, l. in konz. H_2SO_4, daraus durch W. fällbar; Acetylverb., $C_{42}H_{36}(C_2H_3O)N_3O_3$, mit NaC_2H_3O und Acetanhydrid erhalten, Prismen aus Aceton, F. 178°, wl. in h. A., ll. in h. Aceton. Zur Darst. des Benzalimids wird wasserfreies Ammoniumacetat mit dem halben Gewicht Benzaldehyd 4—6 St. unter Rückfluſs gekocht. (B. **22**. 1598—1600. 8/7. [24/6.].) WGR.

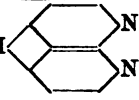
R. Nölting, *Über substantive Baumwollenfarbstoffe.* Hierüber spricht sich der Vf. folgendermafsen aus: Zu den zahlreichen, in den letzten vier Jahren entdeckten Baumwollfarbstoffen hat sich in letzterer Zeit eine neue Klasse von Derivaten gesellt, die in ihren Eigenschaften von den bis jetzt bekannten in mancher Beziehung abweichen.

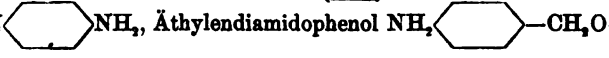
Die charakteristische Eigenschaft aller bis jetzt bekannten, substantive Farbst liefernden Basen ist, daſs dieselben symmetrisch substituierte Diamine sind, in welch die beiden Amidogruppen entweder in Parastellung zu einander oder zu der Bi stelle der beiden Benzolkerne sich befinden. (Hierbei sind die Primulinfarbst deren Konstitution doch wohl noch nicht völlig sicher ist, nicht mit in Betr gezogen.)

Als Beispiele seien erwähnt: Paraphenylendiamin  , α_1

Naphtylendiamin  , Benzidin  , u.

lidin, Diamidostilben, , und deren Sulfosä

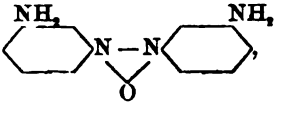
Diamidodiphenylamin  , Parazoanilin

 , Äthylendiamidophenol

Die unsymm. substituierten Diamine, wie das Diphenylamin,

liefern keine substantiven Farbstoffe, und die metasubstituierten Derivate, z. B. Dimetadiamidodiphenyl von Witt und Brunner, geben Farbstoffe, die sich schl fixieren.

Die hier zu besprechende Klasse von Farbstoffen, welche von Rosenstiehl u. Nölting entdeckt worden ist und von der Société anonyme des matières colora de St. Denis et Paris in den Handel gebracht wird, leitet sich von metasubstituier Diaminen ab, nämlich von dem Azoxyanilin:

 ,

den beiden Azoxytoluidinen u. dem Azoxymetaxyl Das wichtigste Glied, das Rouge de St. Denis, Einwirkungsprod. des diazotierten Azoxyorthotoluid auf α-Naphtol-α-sulfosäure, zeichnet sich vor al bis jetzt bekannten substantiven Farbstoffen du groſse Reinheit des Tones und vollkommene Säurebeständigkeit aus. Es hat al andererseits die Eigenschaft, Pflanzenfasern auf alkalischem Bade anzufärben in vi geringerem Maſse als die Congo- und Benzopurpurine, und unter den gewöhnlich Bedingungen werden die Bäder nicht ausgezogen und keine dunkeln Töne erzielt.

Hieran knüpft der Vf. Vorschriften, durch welche es bei der praktischen Färb gelingt, diesen Übelständen abzuhelfen. (ChZ. **13**. 777—78.) Arendt.

Ira Remsen und **R. O. Graham**, *Über die Zersetzung der Diazoverbindung* III. *Über das Verhalten der aus den drei Nitranilinen und der aus den drei Amid benzoësäuren erhaltenen Diazoverbindungen gegen Alkohol.* Remsen und Orndo (**88**. 180) haben gefunden, daſs die Sulfate von o- und m-Diazotoluol beim Koch mit A. die Äthyläther von o-, bezw. m-Kresol geben, während Paradiazotoluolsul der Hauptmenge nach in Toluol und nur zu einem kleinen Teile in den Äthyläth von p-Kresol umgewandelt wird. Um zu untersuchen, ob auch bei anderen su stituierten Diazoverbb. sich ein ähnlicher Einfluſs der Stellung des substituierende Radikals zur Diazogruppe bemerkbar mache, haben Vff. die drei aus den Nitranilin und die aus den Amidobenzoësäuren entstehenden Diazoverbb. untersucht.

Aus dem nach Körner's Vorschrift dargestellten o-Nitroanilin wurde das *o-Ni troazobenzolnitrat* dargestellt; kleine tafelförmige Krystalle von anfangs weiſser, na einiger Zeit goldgelber Farbe, ll. in W.; die Verb. explodiert durch Erhitzung, nicht

aber durch Stofs. Das Sulfat bildet farblose, sehr beständige kleine Tafeln. Beim Erhitzen mit absol. A. begann die Zers. bei 70° und verlief ruhig. Bei Destillation mit Dampf wurden 54% der theoretischen Ausbeute an Nitrobenzol gewonnen. Aus dem Rückstande konnte kein reines Prod. dargestellt werden.

Das *m-Nitrodiazobenzolnitrat* bildet weifse, an der Luft sich bräunende kleine Körnchen, ist all. in W. und explodiert nicht sehr heftig durch Stofs. Das Sulfat ist sehr beständig, ll. in W., bildet weifse körnige Krystalle u. explodiert nicht durch Stofs. Sowohl aus dem Nitrat, wie aus dem Sulfat konnte bei Behandlung mit absolutem A. als einziges Reaktionsprod. nur Nitrobenzol erhalten werden, u. zwar im ersteren Falle 55%, im letzteren 66% der theoretischen Ausbeute. Das p-Nitrodiazobenzolnitrat bildet lange nadelförmige Krystalle von schönem, seidenartigem Glanze, es ist ll. in W., fast unl. in A. und in Ä., es explodiert durch Erhitzung und durch Stofs. Mit absolutem A. behandelt, beginnt es bei 70° sich zu zersetzen, das einzige isolierbare Zersetzungsprod. war ebenfalls nur Nitrobenzol mit 70% der theoretischen Ausbeute.

Das *o-Diazobenzoësäurenitrat* gab bei Behandlung mit absolutem A. Äthylbenzoat, 53% der theoretischen Menge, bei Behandlung mit Toluol Nitrosalicylsäure, $C_6H_3.CO_2H^1OH^2NO_2^4$, in geringer Menge. Das Metadiazobenzoësäuresulfat gab 63% der theoretischen Menge an Äthylbenzoat bei Behandlung mit A.; aus dem bei Behandlung mit Toluol entstehenden Zersetzungsprod. konnte kein reiner Körper isoliert werden. Das p-Diazobenzoësäurenitrat gab mit A. nur eine geringe Menge Äthylbenzoat. Das Hauptprod. der Zers. war die bei 196° schm. *p-Äthoxybenzoësäure*, deren Barium-, Ammonium-, Silber-, Blei- und Calciumsalz dargestellt wurden. Bei Behandlung des p-Diazobenzoësäurenitrats mit Methylalkohol entstand die bei 185° schm. Anissäure. Bei Behandlung mit Propylalkohol wurde die bei 141,5—142,5° schm. *p-Propoxybenzoësäure* gewonnen; glänzende Tafeln, unl. in k., wl. in h. W., ll. in A.; sie sublimiert in dünnen, weifsen Tafeln. Bei Behandlung des o-Diazobenzoësäurenitrats mit W. entstand die bei 178° schm., von Gruber (B. **12**. 520) dargestellte Nitrooxybenzoësäure; dasselbe Produkt wurde bei Behandlung mit Toluol gebildet.

Es ergiebt sich, dafs sowohl die Stellung als auch der Charakter der substituierenden Gruppen in den Diazoverbb. einen Einfluſs auf die Zers. der Verbb. durch A. ausüben. (AmCh. **11**. 319—31.) Bodländer.

Martin Freund, *Verwandlung des Trinitrohydrazobenzols in Mononitrosodinitroazobenzol.* Um Trinitrodiphenylcarbizin, $CO<\begin{matrix}N—C_6H_5\\N—C_6H_2(NO_2)_2\end{matrix}$ (**88**. 1361), zu erhalten, liefs Vf. *Trinitrohydrazobenzol*, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$, auf Phosgen wirken, es entstand aber durch einfache Wasserabspalt., ohne dafs Phosgen mitwirkte, ein Prod., welches identisch ist mit der durch Umkrystallisierendes Trinitrohydrazobenzols (Pikrylhydrazin) aus Eisessig von Willgerodt u. Perko (**88**. 745) erhaltenen u. als *Dinitrosomononitroazobenzol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_2(NO_2)(NO)_2$, bezeichneten Verb. Vf. kommt nun auf Grund seiner Analysen zu dem Schlusse, dafs nicht diese Verb., sondern *Mononitrosodinitroazobenzol*, $C_6H_5N:N.C_6H_2(NO_2)_2(NO)$, vorliegt. (B. **22**. 1668—65. 8/7. [26/6.] Berlin. Chem. Abt. des pharmakol. Inst.) Wagner.

R. Meldola und **F. W. Streatfeild**, *Die Isomerie der Alkylderivate gemischter Diazoamidoverbindungen.* (JCh. **55**. 412—43. — C. **89**. II. 137.) Arendt.

Otto Mittmann, *Chemische Untersuchungen über das Bayöl (Oleum Myrciae acris.)* (Vergl. die vorl. Mitt. **89**. I. 678). Vf. verbreitet sich zunächst im allgemeinen über die ätherischen Öle, welche alle Körper mit beträchtlich höherem Kohlenstoffgehalte sind, als er bei den Kohlenhydraten gefunden wird, und welche einen entsprechend höheren Gehalt an Wasserstoff besitzen, ja oft reine Kohlenwasserstoffe

sind. Die ätherischen Öle sind als solche Stoffe anzusehen, welche infolge zu weit gegangener Reduktion zur Überführung in assimilierbare Substanz nicht mehr befähigt sind und daher von der Pflanze als unverwertbar ausgestoßen werden. Dies stimmt mit dem Wesen des Vegetationsprozesses überein, wo vorherrschend Assimilation und Reduktion, und in zweiter Linie erst Stoffwechsel gefunden wird, so daß also im Gegensatze zu den animalischen Sekreten unter den Pflanzensekreten Körper von hoher chemischer Energie gefunden werden. Das dunkelgelbe bis braune Bayöl ($D_{15.} = 0{,}970$) riecht nelkenähnlich, ist l. in Ä., PAe., Chlf., besitzt einen scharfen Geschmack, ist frei von Schwefel und Stickstoff, enthält keine freien Säuren, giebt mit Eisenchloridlsg. Blaufärbung (Anwesenheit von Phenolen), erstarrt bei Zusatz von verd. alkoh. Kalilauge zu einem Krystallbrei, reduziert ammoniakalische Silberlsg. u. liefert keine Rk. auf Aldehyde oder Ketone. Die niedrig sd. Bestandteile (farblose Fl.) gehen hauptsächlich zwischen 160° und 185° über und erwiesen sich als Terpene, von welchen sicher *Pinen*, $C_{10}H_{16}$, nachgewiesen werden konnte, neben welchem wahrscheinlich noch *Dipenten* vorhanden ist. Der über 200° sd. Anteil (farblose Fl.) destillierte wesentlich zwischen 240 und 250° über und erwies sich in Übereinstimmung mit FLÜCKIGER (Pharm. Chemie, Aufl. von 1888. 423) als *Eugenol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (K. 247°), welcher phenolartige Körper den Hauptbestandteil dieser sauerstoffhaltigen Fraktion ausmacht. Neben diesem wurde noch in geringer Menge der *Methyläther des Eugenols*, $C_{11}H_{14}O_2$ (K. 243—246°) gefunden, der u. a. durch seine Oxydierbarkeit in Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$ (F. 180°), Kohlensäure und Oxalsäure, und durch Vergleich mit synthetisch aus Eugenol gewonnenem Präparate als das eigentliche Methyleugenol, R—CH_2—CH=CH_2, erkannt wurde. Nebenbei sei bemerkt, daß im Oleum asari wahrscheinlich der Methyläther des Isoeugenols, R—CH=CH—CH_3, vorhanden ist, da derselbe zu Veratrumsäure und Essigsäure oxydiert wird. Der hochsd. Bestandteil (K. über 300°) des Öles ist nach Vf. als ein Polyterpen der Zus. $(C_5H_8)_X$, wahrscheinlich als *Diterpen*, $C_{20}H_{32}$, anzusehen, und scheint hier schon im Organismus ein ähnlicher Akt der Inversion vom Pinen durch Dipenten in Diterpen vor sich gegangen zu sein. (Ar. **227**. 529—48. 30/6. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

WACHTER.

G. A. Barbaglia, *Das ätherische Öl der Blätter von Laurus nobilis.* Das größtenteils zwischen 170° und 175° übergehende, pfefferminzartig riechende Öl ist farblos, sehr beweglich, unl. in W., wird bei 18° fest und hat die Zus. $C_{14}H_{24}O$ (DD. 4,498 u. 5,377). Dasselbe besteht wahrscheinlich aus zwei Substanzen, da die theoretische DD. = 7,204 betragen müßte, welche Differenz aber auch in einer teilweisen Zersetzung des Öles bei der Destillation in $C_{14}H_{22} + H_2O$ seine Ursache haben kann. Diese Unterss. werden fortgesetzt. (PTr. **981**. 824; Ar. **227**. 572. 30/6.)

WACHTER.

Physiologische Chemie.

B. Frank, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Assimilation elementaren Stickstoffes durch die Pflanze.* In einer früheren Arbeit (**88**. 1368) hat Vf. den Nachweis geführt, daß die höheren Pflanzen, und zwar nicht bloß die Leguminosen, und auch niedere Pflanzen (Algen **89**. I. 436) freien Stickstoff unter gewissen, von ihrem Entwickelungszustande abhängigen Bedingungen assimilieren können. Dagegen beschränkt HELLRIEGEL diese Fähigkeit auf die Leguminosen. Vf. macht nun zunächst gegen die HELLRIEGEL'schen Versuche den Einwand, daß sie die Unfähigkeit der Nichtleguminosen, freien N zu assimilieren, nicht beweisen, da HELLRIEGEL versäumt hat, nachzuweisen, daß der von denselben aufgenommene N wirklich nur aus dem Bodenstickstoff stamme. Wenn HELLRIEGEL Nichtleguminosen in einem N-freien Boden kränkeln, in einem N-haltigen Boden freudig vorwärts gehen

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

sieht, so entspricht dies Verhalten eben ganz der Anschauung des Vf.s, dafs zu merklicher Ausübung des Vermögens, freien N zu assimilieren, eine gewisse Erstarkung der Pflanze notwendig ist. Vf. teilt einige Verss. mit Hafer und Sommerraps mit, welche eine reichliche Bildung von pflanzlichem N zeigen, ohne dafs der Boden, in welchem die Pflanzen sich entwickelten, N-ärmer wurde. Im Gegenteile war derselbe nach der Ernte noch etwas reicher an N, was offenbar von den vielen feinen Wurzelresten und anderem Abfalle der Pflanze herrührte. Denn derselbe Boden, unter ganz gleichen Verhältnissen, aber vegetationsfrei gehalten, zeigte den N-Gehalt eher ein wenig vermindert. Ohne Zweifel haben die Pflanzen anfänglich zu ihrer Ernährung ein gewisses Quantum von N-Verbb. aus dem Boden aufgenommen, aber mindestens ebensoviel zuletzt in Form pflanzlicher Abfälle wieder zurückgelassen. Die HELLRIEGEL'sche Auffassung von dem Vorgange der Assimilation elementaren Stickstoffes ist unzutreffend, und diese Fähigkeit ist über das Pflanzenreich weit verbreitet, wenngleich die Leguminosen in dieser Beziehung vor anderen Pflanzen ausgezeichnet sind.

Die Wurzelknöllchen der Leguminosen können, auch wenn sie wirklich, was Vf. bezweifelt, Bakterien enthalten, ihrer ganzen Natur nach nicht wohl der Aufnahme von freiem N dienen. Wenn dieselben, wie allerdings zuzugeben, durch Infektion von aufsen entstehen, und wenn dadurch die ohne die Knöllchen kränkelnden Pflanzen erstarken, so kann man höchstens den Schlufs ziehen, dafs derjenige gesunde und kräftige Entwickelungszustand, den auch andere Pflanzen erreichen müssen, um in ihrer N-Assimilation genügende Energie zu entfalten, bei den Leguminosen durch eine, jedoch in ihrem Wesen noch ganz unbekannte, fermentative Einw. des natürlichen Erdbodens erreicht werden kann. Mit der N-Assimilaton an und für sich braucht dann aber dieser fermentative Fertilisierungsvorgang gar nichts zu thun zu haben. In seinen Unterss. über den Einfluſs, welchen das Sterilisieren des Erdbodens auf die Pflanzen ausübt, hat Vf. nur erst einen Anfang in dieser Richtung gemacht, aber dieselben zeigen schon, dafs sich dabei Einflüsse auf verschiedene Lebenserscheinungen der Pflanze geltend machen, die gar nicht mit der N-Assimilation in einem greifbaren Zusammenhange stehen.

Die Möglichkeit, dafs im Erdboden Organismen vorhanden sind, welche auf Leguminosen unter gewissen Umständen fördernd wirken, will Vf. keineswegs bestreiten. Er hebt nur hervor, dafs, wenn die Entstehung der Leguminosenknöllchen wirklich durch eine Art von Infektion zu Stande kommt, die Ansicht, dafs dies bei jeder Leguminose durch einen spezifischen Bacillus zu Stande kommt, mit den wirklichen Thatsachen keineswegs im Einklange steht. Vielmehr scheint es überall ein und dasselbe Ferment zu sein, welches in allen Naturböden, aber in ungleicher Häufigkeit vorhanden ist. Somit wäre, was den eigentlichen Vorgang der Assimilation des freien N durch die Pflanzen anlangt, bis jetzt nicht erwiesen, dafs derselbe bei den Leguminosen prinzipiell anders ist, als bei den übrigen Pflanzen. (Bot. **7**. 234—47. 25/6.) SACHSSE.

C. Wehmer, *Das Calciumoxalat der oberirdischen Teile von Crataegus Oxyacantha L. im Herbst und im Frühjahr*. Bedeutung u. Verhalten des im Pflanzenreich vorkommenden Calciumoxalats ist seit lange Gegenstand der Kontroverse gewesen. Vf. giebt zunächst eine historische Entwickelung der Streitfrage und wendet sich dann speziell zu den Unterss. von AĒ (1869), denen zufolge das Oxalat überall als Reservestoff, welcher mit der Stärke in Parallele zu setzen wäre, anzusprechen ist. Nach den Beobachtungen des Vf's. spricht indes bei Crataegus und auch bei anderen Pflanzen ein sehr hoher Grad von Wahrscheinlichkeit gegen irgend welche nennenswerte Beweglichkeit des abgeschiedenen Oxalats, und es ergiebt sich somit, dafs die Angaben von AĒ für Crataegus Oxyacantha und wahrscheinlich auch für die anderen von ihm genannten Fälle nicht zutreffend sind.

Hierbei erörtet Vf. auch die Beziehungen der Oxalsäurebildung zu der Anwesen-

heit von Nitraten. Es wäre möglich, dafs der bei der Reduktion derselben freiwerdende Sauerstoff für diesen Vorgang in Rechnung zu ziehen wäre, u. es erklärt sich so vielleicht, dafs an den Orten, wo ein lebhafter Verbrauch plastischer, besonders stickstoffhaltiger Substanzen stattfindet, gleichzeitig eine andauernde Oxalsäurebildung beobachtet wird. (Bot. **7**. 216—33. 25/6.) SACHSSE.

Th. Bokorny, *Welche Stoffe können aufser der Kohlensäure zur Stärkebildung in grünen Pflanzen dienen?* Vor längerer Zeit hat zuerst BÖHM die Beobachtung gemacht, dafs Blattabschnitte gewisser Pflanzen auf Zuckerlsg. liegend innerhalb mehrerer Tage Stärke bilden. Diese Beobachtung wurde später von verschiedenen anderen Forschern noch auf andere Substanzen ausgedehnt, wobei man allgemein annahm, dafs die Stärke aus dem den Blättern dargebotenen Stoff entstanden sei. Neuerdings hat indessen BÖHM (**89**. I. 526) eine andere Auffassung für diesen Vorgang ausgesprochen. Derselbe nimmt an, dafs die Stärkebildung nicht auf Kosten der gel. Substanz erfolge, sondern dafs diese nur eine stärkere Konzentration des Zellsaftes bewirke, wodurch ein in diesem bereits vorhandener Reservezucker als Stärke sich ausscheide. Vf. giebt nun die Richtigkeit einer solchen Erklärung für gewisse Fälle zu, bestreitet aber deren allgemeine Giltigkeit. Es müfste doch für diesen Fall erst bewiesen werden, dafs in allen verwendeten Versuchsobjekten wirklich Reservezucker vorhanden war, und dafs aufserdem die Konzentration der Versuchslsg. hinreichend war, um die nötige Konzentration des Zellsaftes zu bewirken.

Weiter gedenkt Vf. seiner und LOEW's älterer Verss., die bekannte BAEYER'sche Assimilationshypothese durch den Nachweis zu stützen, dafs Formaldehyd von Algen zur Stärkebildung verwandt werden könne. Diese Verss. führten weiter auch zur Anwendung von Methylal (**87**. 1431), welches leicht Formaldehyd abspaltet. Wenn auch mit dieser Substanz Algen sich ernähren lassen, so war doch bei den älteren damit angestellten Beobachtungen keine Stärkebildung beobachtet worden. Letzteres ist nunmehr dem Vf. unter Anwendung einer etwas anderen Methode gelungen. Stellt man sich nun vor, dafs dieser Stärkebildung aus Methylal eine Spaltung desselben in Formaldehyd und Methylalkohol vorausgeht, so ist damit auch die Stärkebildung aus Formaldehyd bewiesen, denn dieses würde die Zelle töten, wenn es unverwendet in derselben liegen bliebe. Der Methylalkohol ist indes auch zur Stärkebildung tauglich, wie ältere u. auch neuere Verss. ergeben haben. Ähnliche Verss., durch welche die Fähigkeit der Pflanze, aus höheren Alkoholen Stärke zu bilden, geprüft werden sollte, gaben durchaus negative Resultate. (LVSt. **36**. 229—42. 4/7.) SACHSSE.

Friedrich Reinitzer, *Bemerkungen zur Physiologie des Gerbstoffes.* Vf. betont zunächst die Notwendigkeit, den Begriff des Gerbstoffes festzustellen, dem man zunächst alles unterordnet, was durch Eisenchlorid blau oder grün gefällt oder gefärbt wird. Hierzu gehört aber eine ganze Menge von Körpern, die mit dem rein praktischen Begriffe des Gerbstoffes nichts zu thun haben. Es ist daher verfehlt, nach einer physiologischen Funktion des Gerbstoffes in der Pflanze zu suchen, solange man dabei den Fehler begeht, dafs man sich nicht auf jene Gerbstoffe beschränkt, welche chemisch etwas genauer untersucht sind, sondern alle jene Stoffe in das Bereich dieser Bestrebungen mit einbezieht, welche die Eisenchloridreaktion gaben. Vf. setzt dies an einigen Beispielen näher auseinander. In dieser Beziehung liegt auch bei den neulich (**89**. I. 435) erschienenen Unterss. von KRAUS über die Physiologie des Gerbstoffes ein grofser Fehler vor, denn KRAUS hat nicht einmal den Vers. gemacht, den Gerbstoff im engeren Sinne (soweit derselbe durch Hautpulver abgeschieden werden kann), zu bestimmen, sondern hat einfach alles Oxydierbare bestimmt. Daher kommt es, dafs KRAUS für den vermeintlichen Gerbstoff in Bezug auf Bildung und Wanderung Verhältnisse fand, die den für Kohlehydrate bis jetzt bekannten sehr ähnlich sind. Aber auch das vollständige LÖWENTHAL-SCHRÖDER'sche Verfahren wäre für die von KRAUS verfolgten Zwecke nicht ohne weiteres verwendbar

und könnte nur unter gewissen Bedingungen benutzt werden. Denn dieses Verfahren ist rein praktischen Zwecken angepafst und bestimmt, wie schon erwähnt wurde, alle jene Stoffe, welche von Hautpulver ausgefällt werden. Ob diese Stoffe einen einheitlichen Körper oder ein Gemenge darstellen ist wohl für die Praxis, nicht aber für wissenschaftliche Unterss. gleichgiltig, denn die Behauptung von KRAUS, dafs die verschiedenen Gerbsäuren für die Physiologie eine Einheit seien, wie etwa die Kohlehydrate, ist, wie Vf. auseinandersetzt, durchaus nicht zutreffend. 1. Man sieht also, dafs die Frage nach der Rolle, welche irgend ein bestimmter Gerbstoff in einer bestimmten Pflanze spielt, durchaus nicht so einfach gel. werden kann, wie dies von KRAUS versucht wurde. Der Gedanke einer allgemeinen, für alle sogen. Gerbstoffe geltenden Beziehung derselben zum Stoffwechsel der Pflanzen wird einer tieferen Erkenntnis weichen müssen, und es wäre sehr zu wünschen, dafs die allgemeine Bezeichnung Gerbstoffe und Gerbsäuren sowohl aus der Pflanzenchemie und Physiologie als aus der reinen Chemie verbannt und auf die technische Chemie und die Praxis, aus der sie gekommen, beschränkt würde. (Bot. **7**. 187—96. 25/6.) SACHSSE.

C. A. MacMunn, *Über das Myohämatin.* Nach LEVY (**89**. I. 528) entsteht das vom Vf. beschriebene modifizierte Myohämatin durch Zers. des Hämoglobins. Dieser Ansicht kann sich Vf. aus folgenden Gründen nicht anschliefsen. 1. Nimmt man ein Stückchen des ganz frischen Brustmuskels einer zum Tode entbluteten Taube, und drückt man dasselbe im Compressorium so weit zusammen, bis sein Spektrum untersucht werden kann, so sieht man das Spektrum des Myohämatins selbst. Aus diesem Myohämatin ist das modifizierte Myohämatin bei seiner Behandlung nach der STRUVE'schen Methode entstanden und nicht aus dem Hämoglobin. Das Myohämatin kann 2. wohl unmöglich ein Zersetzungsprod. des Hämoglobins sein, denn es kommt in den Muskeln der Invertebraten, z. B. der Insekten vor, in welchen man das Hämoglobin nicht antrifft. Auch in den Absorptionsspektren des modifizierten Myohämatins und des Hämochromogens treten Verschiedenheiten auf. Vf. hat schon früher gezeigt, dafs weder das Myohämatin selbst, noch das modifizierte Myohämatin bei seiner Zers. Prodd. liefert, welche entstehen müfsten, wenn es wirklich aus wahrem Hämatin oder Hämochromogen bestände, und dies gilt ebenso in Bezug auf die Histohämatine. Letztere sowie das Myohämatin stehen dem Hämoglobin sehr nahe, ihre Existenz ist jedoch von diesem unabhängig, und sie müssen ebenso wie das Hämoglobin als Mutterpigmente mit ähnlichen respiratorischen Eigenschaften betrachtet werden. (Z. **13**. 497—99. 20/6.) SACHSSE.

Béchamp, *Konstitution der Kuh-, Esel- und Frauenmilch.* In einer früheren Mitteilung (**88**. 1623) hat Vf. nachgewiesen, dafs die Milch keine Emulsion ist, und dafs die Fettkügelchen nicht nackt, sondern von Blasen umhüllt sind. Um nachzuweisen, dafs die Milchkügelchen emulsiv verteilte Butter seien, haben ältere Beobachter die Milch heftig mit Ä. geschüttelt, wodurch die zarten Hüllen zerstört wurden, und die Butter in dem Ä. sich löste. Vf. fügt zu der frischen Milch das gleiche Volum Ä., mischt vorsichtig und läfst absitzen. Bald scheiden sich die Fll., und man beobachtet zwei Thatsachen: erstens, dafs die Milch viel mehr Ä. l. als W., u. zweitens, dafs die in der ätherisierten Milch vorhandenen Kügelchen ihr Volum vermehrt und ihr natürliches Aussehen verändert haben. Nach mehreren Tagen scheidet sich noch die Milch, welche unter der Ätherschicht sich befindet, in zwei Schichten, eine ätherisierte Rahmschicht, welche das Aussehen von Milch verloren hat, und in welcher man die Ggw. aufgeblähter Kügelchen beobachten kann, und eine untere flüssige Schicht. Die Dicke dieser Rahmschicht steht im Verhältnis zu dem Reichtum der Milch an Fettkügelchen. Das Aussehen der unteren flüssigen Schicht ist bei den untersuchten Milcharten von Tieren trübe und in verschiedenen Graden noch milchartig, bei der Frauenmilch ist dagegen diese Schicht von Anfang an fast durchsichtig, so dafs man die Frauenmilch auf diese Weise leicht von anderer Milch unterscheiden

kann. Diesen Unterschied schiebt Vf. auf die geringere Aufblähung der Milchkügelchen der Tiermilch durch den Ä., wodurch deren Dichte nicht hinreichend stark genug unter die Dichte der Fl. erniedrigt wird, in welcher sie eingetaucht sind. ([3.] 1. 769—70. [24/5.*] 20/6.) SACHSSE.

Adolf von Planta, *Über den Futtersaft der Bienen.* Vf. hat früher den Futtersaft der drei Bienenlarvenarten (Königinnen, Drohnen und Arbeiterinnen) in verschiedenen Perioden untersucht (**88**. 673), wobei sich bei den Drohnen eine Verschiedenheit des Futtersaftes je nach deren Alter herausstellte, während bei den Königinlarven sich der Futtersaft während der ganzen Larvenperiode gleich zusammengesetzt erwies. Bei den Arbeiterinnen endlich konnte damals aus Mangel an Material die nach Altersstufen getrennte Unters. des Futtersaftes nicht durchgeführt werden. Diese Lücke ist nunmehr ausgefüllt worden, und zwar enthält die folgende Tabelle die Resultate zusammen mit den früher für den Königinnen- u. Drohnenfutterbrei erhaltenen, berechnet auf Trockensubstanz in Prozenten:

	Königin Mittel	Drohnen unter 4 Tage	Drohnen über 4 Tage	Drohnen Mittel	Arbeiterinnen unter 4 Tage	Arbeiterinnen über 4 Tage	Arbeiterinnen Mittel
N-haltige	45,14	55,91	31,67	43,79	53,38	27,87	40,62
Fett	13,55	11,90	8,32	8,32	8,38	3,69	6,03
Glykose	20,39	9,57	38,49	24,03	18,09	44,93	31,51

Die Arbeiterlarven erhalten also ebenso wie die Drohnenlarven in den beiden Altersstufen einen ungleich zusammengesetzten Futterbrei. Die Bienen geben diesen Futterbrei, je nach dem Nährzweck, welchen derselbe erfüllen soll, eine bestimmte Zus., da es widersinnig wäre, diese Unterschiede in der Zus. der Futterbreiarten als zufällige Schwankungen anzusehen.

Die Königinlarve erhält während der ganzen Dauer des Larvenzustandes nur fertig verdautes, aus dem besten Material bereitetes Futter. Die Drohnenlarven erhalten bis zum vierten Tage trefflich vorverdauten Futterbrei, nach dem vierten Tage präparieren ihnen die fütternden Arbeitsbienen nur einen kleinen Teil des Futters im Chylusmagen zu Brei u. setzen den Rest an Nährstoffen einfach in Form von Rohmaterialien, nämlich Pollen, und von Honig zu, welche Substanzen sie verschlucken u. sofort wieder ausbrechen. Der Futterbrei der Arbeiterinnen ist wie derjenige der Königinlarve stets vollständig vorverdaut und erhält niemals einen Zusatz von unverdauten Pollen. Der Unterschied in der Zus., welcher sich trotzdem zeigt, ist jedenfalls durch einen starken Honigzusatz in der zweiten Altersperiode hervorgebracht. Der Pollenzusatz bleibt weg, weil die Zellen der Arbeiterinnenlarven so eng u. klein sind, daſs die diesen Larven gereichte, überhaupt geringe Futterbreimenge wenigstens frei von raumeinnehmenden Pollenhülsen sein muſs.

Aus diesen Unterss. des Vf's. ergiebt sich gleichzeitig, warum man nach übereinstimmenden praktischen Erfahrungen aus unter vier Tage alten Arbeiterlarven bessere Königinnen erziehen kann, als aus solchen, die über vier Tage alt sind. Denn für die eigentliche Körperentwickelung ist nach der Beschaffenheit des Futterbreies bei den Arbeiterinnen innerhalb der ersten Periode ebensogut gesorgt wie bei der Königinlarve. (Z. **13**. 552—61. 20/6.) SACHSSE.

R. Neumeister, *Das Schicksal der Eiweiſsnahrung im Organismus.* Nachdem Vf. schon früher gegen die Annahme sich ausgesprochen, daſs die bei der Verdauung gebildeten Peptone resorbiert würden und sich im Blute nachweisen lieſsen, zeigt er jetzt die Richtigkeit seines Widerspruches durch eigene Verss. an Kaninchen. Vf. hat weiter zur Sicherung der Resultate, die auf die Durchströmung überlebender

Lebern gebaut wurden, Peptonlsg. durch die Leber des lebenden Hundes geleitet. Der nach vier Stunden entleerte Harn glich einer konz. Peptonlsg., Leber, Galle, Niere und Milz zeigten sich peptonfrei. Nur der Dünndarminhalt enthielt Spuren von Pepton. In die Blutgefäße eingespritzte Peptone werden mit den Darmsekreten nicht in den Darmkanal ergossen. Vf. hat sich überzeugt, daſs Kaninchen gefüttert und hungernd im Dünndarm stets peptonfreien Inhalt haben. Eiweiſskörper müssen daher als Syntonin oder als primäre Albumosen resorbiert werden. Rohes Hühnereiweiſs, in eine Vene eingespritzt, erscheint im Harne u. wird somit nicht genug assimiliert. Hühnereiweiſs dagegen, das vorher mit Salzsäure in Syntonin oder mit Kalilauge in Albuminat übergeführt worden, wird auch nach direkter Einführung in die Blutbahn assimiliert, im Harne finden sich (bei Hunden) nicht einmal Spuren. Denselben Erfolg hatte Injektion in Blutgefäße von Syntonin aus Rindermuskeln, aus Phytovitellin von Kürbissamen und aus Serumalbumin vom Rinde bereitet. Durch Zerfall von Blutkörperchen abgespaltenes Hämoglobin geht bekanntlich auch in den Harn über, wird somit nicht völlig assimiliert. Auch Milchcaseïn zu 0,82 ccm, als neutrale Natronverb. einem Hunde in die Vena pediaea eingespritzt, bewirkte stark eiweiſshaltigen Harn. Somit scheint die Caseïnfällung im Magen dazu da zu sein, um die Aufnahme unveränderten Caseïns in das Blut zu verhindern. (Sitzungsber. physik.-med. Ges. Würzburg; CPh. 1889. 133—34. 22/6.) SACHSSE.

E. Lüdy, *Spaltung des Fettes in den Geweben und das Vorkommen von freien Fettsäuren in denselben.* Leber, Niere, Muskel enthalten auſser Neutralfett auch noch flüchtige Fettsäuren, teils frei, teils als Seife. In den Drüsenorganen ist die Menge der Fettsäuren gröſser als im Muskel. In ersteren kann die Gesamtfettsäure bis zur Hälfte des Neutralfettes betragen. Auch die Menge der Seife ist in Leber u. Niere gröſser als im Muskel. Die Menge der Fettsäuren nimmt beim Aufbewahren des Fleisches zu. Im Anschluſs an die Unterss. von NENCKI verfolgt Vf. weiter die fettspaltende Wirkung der verschiedenen Organe. Er findet dieselbe abhängig von der Menge des zugesetzten Alkalis. Die stärkste hydrolysierende Wirkung kommt dem Pankreas u. der Leber zu, durch welche beide Drüsen natürliche u. künstliche Fette, Phenylester und Säureanhydride zerlegt wurden. Bedeutend geringer ist die Wirkung des Muskels, welcher Neutralfette nur sehr unvollkommen, Tribenzoisin gar nicht, wohl aber Phenylester u. Säureanhydride zu spalten vermag. Entgegen früheren Angaben von NENCKI u. FR. MÜLLER beobachtete Vf. gelegentlich sehr bedeutende Fettspaltung durch Bakterien. (APh. **25**. 347; CPh. 1889. 134. 22/6.) SACHSSE.

A. Kast, *Über die quantitative Bemessung der antiseptischen Leistung des Magensaftes.* Vf. stellte fest, daſs auf jede länger dauernde Ausschaltung der freien Säure des Magensaftes eine mitunter sehr erhebliche Steigerung der Darmfäulnis folgte u. meistens sich über mehrere Tage ausdehnte. Die Beziehungen der Wirk. des Magensaftes, speziell der Prod. von HCl zu dem Eindringen, resp. der Thätigkeit der Bakterien im Darmkanale lassen sich also erkennen und sogar ziffermäſsig feststellen, wenn man die gepaarten aromatischen Verbb. bestimmt. Die Versuchsergebnisse bilden eine Stütze für die Anschauung, daſs in der antiseptischen Leistung der Salzsäure des Magens der wesentliche Zweck dieses Bestandteiles zu suchen, und ihre Rolle bei der Verdauung wahrscheinlich nur eine untergeordnete ist. Für die pathogenen Bakterien liegen die Verhältnisse in mancher Beziehung anders; für deren Thätigkeit im Darme ein quantitatives Maſs zu finden, wäre von hohem Werte für die Diagnostik und Therapie aller Intestinalmykosen. Der Vers. dazu ist nicht mehr ganz aussichtslos, seitdem festgestellt ist, daſs zwischen der Zahl der wirksamen pathogenen Bakterien und der Menge ihrer Stoffwechselprodd. ein direktes Verhältnis besteht. Vorläufig bemessen wir die Thätigkeit der pathogenen Bakterien nach der Intensität ihrer physiologischen Wirk. Doch liegen eine Reihe neuerer Thatsachen vor, z. B. der von BAUMANN und v. UDRANSKY mit Erfolg unternommene

quantitative Nachweis des aus dem Darme stammenden Tetramethylendiamins (Putrescin, **86**. 1619), welche auch in dieser Beziehung als prinzipiell wichtiger Fortschritt anzusehen sind. (Sep.-Abdr. a. d. Festschrift zur Eröffnung des neuen allgemeinen Krankenhauses zu Hamburg-Eppendorf 1889. Lab. des Prof. BAUMANN zu Freiburg.) PROSKAUER.

Franz Hofmeister, *Die Assimilationsgrenze der Zuckerarten.* Fütterungsverss. an Hunden führten zu folgenden Resultaten: Dextrose, Lävulose, Galaktose, Rohrzucker und Milchzucker geben, im Übermafs genossen, zur Ausscheidung von Zucker mit dem Harn Veranlassung. Die Gröfse, bis zu welcher die Zuckerzufuhr gesteigert werden mufs, damit Übertritt in den Harn erfolgt, ist für dasselbe Individuum und die gleiche Zuckerart zu verschiedenen Zeiten annähernd dieselbe. Sie ist jedoch bei demselben Individuum für die einzelnen Zuckerarten verschieden. Am leichtesten gehen in den Harn über Galaktose und Milchzucker, viel schwieriger Dextrose, Lävulose und Rohrzucker. Die Menge des durch die Nieren ausgeschiedenen Zuckers steigert sich mit Erhöhung der Zuckerzufuhr. Es kommt jedoch nicht die gesamte, über die Assimilationsgrenze hinaus zugeführte Zuckermenge zur Ausscheidung, sondern nur ein kleiner Bruchteil derselben. (APh. **25**. 240; CPh. 1889. 131. 22/6.) SACHSSE.

A. Dastre, *Physiologische Rolle des Milchzuckers.* Vf. findet in Übereinstimmung mit seinen früheren Verss., dafs Laktose vom tierischen Organismus nicht assimiliert wird, während Galaktose, in die Venen eingespritzt, beinahe vollständig assimiliert wird und nur in Spuren als solche im Harn wieder erscheint. (CPh. 1889. 133. 22/6.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Theodor Souchay, *Zur Kenntnis der Wurstvergiftung.* Vf. teilt zunächst mehrere Fälle von Wurstvergiftungen mit, sodann die klinischen Beobachtungen u. anatomischen Befunde bei denselben u. schliefst aus diesen, dafs die Vergiftungen durch die Einführung von in Würsten fertig gebildeten Fäulnisbasen hervorgerufen werden. Spezifisch wirkende Bakterien hat derselbe nicht aufgefunden. Chemisch Wichtiges enthält die Arbeit nicht. (Dissert. Tübingen 1889.) PROSKAUER.

L. v. Udránszky u. E. Baumann, *Über das Vorkommen von Diaminen, sogen. Ptomainen, bei Cystinurie.* Zur Isolierung der Diamine aus dem Harne des an Cystinurie leidenden Patienten diente eine Rk., welche für die Absonderung von mehrwertigen Alkoholen u. besonders der Kohlehydrate aus dem Harne sehr gute Dienste leistet. Diese besteht in der Überführung der genannten Substanzen in Benzoylverbb., welche in W. ganz unlöslich u. durch grofse Beständigkeit ausgezeichnet sind. Aus einem Gemenge mehrerer Diamine können die Benzoylverbb. der einzelnen Basen durch ihre Löslichkeitsunterschiede in Ä. und Weingeist fast ohne Verluste getrennt werden. Es wurden nach diesem Verfahren zwei Diamine aus dem Harne erhalten, und zwar:

1. *Pentamethylendiamin*, $C_5H_{14}N_2$ (*Cadaverin*), welches den Hauptbestandteil des Gemenges ausmachte. Die Dibenzoylverb. desselben, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, schm. bei 129,5° und läfst sich glatt in Pentamethylendiamin und Benzoësäure spalten, wozu tagelanges Erhitzen mit konz HCl in alkoh. Lsg. erforderlich ist. Konz. Schwefelsäure l. diese Dibenzoylverb. leicht auf, durch W. wird aus dieser Lsg. die unveränderte Substanz wieder abgeschieden. Aus der weingeistigen Lsg. des salzsauren Pentamethylendiamins erhielten Vff. ein krystallinisches Platinsalz, welches die Formel $C_5H_{10}(NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ besafs. Die aus diesem Salz isolierte Base sd. bei 173° (unkorr.), während der K. des Cadaverins nach LADENBURG bei 175—178° liegt. Die freie Base

zeigt überdies den charakteristischen Geruch des Cadaverins, raucht an der Luft und zieht CO_2 an, wobei sie sich in krystallinisches Carbonat verwandelt.

Die Analyse u. die Eigenschaften der Pikrinsäureverb., in welche Vff. ihre Base überführten, stimmen gleichfalls mit denen des von BRIEGER beschriebenen pikrinsauren Cadaverins überein. Da die Benzoylverb. des Pentamethylendiamins noch nicht beschrieben ist, so stellten Vff. aus Trimethylenbromid eine kleine Menge dieser Base dar, und benzoylierten dieselbe. Die erhaltene Verb. unterschied sich in nichts von der oben erwähnten Benzoylverb. Auch die bei Fäulnis gebildete Base, welche Vff. durch BRIEGER erhielten, giebt eine Benzoylverb., welche in allen Eigenschaften mit der aus Harn gewonnenen und der aus synthetischem Pentamethylendiamin dargestellten übereinstimmte, und es wird dadurch bewiesen, daſs der Harn des Cystinpatienten Pentamethylendiamin enthielt. Isomere Substanzen, von welchen zwölf möglich sind, konnten nicht aufgefunden werden.

2. *Tetramethylendiamin*, $C_4H_8(NH_2)_2$, *Putrescin*. Die zweite aus dem Harn isolierte Benzoylverb. schm. bei 175—176°, und gab nach der Spaltung mit alkoh. HCl ein Platinsalz, $C_4H_8(NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Eine wie oben durchgeführte genaue Vergleichung dieser Base mit dem Tetramethylendiamin aus Äthylencyanid, und dem von BRIEGER dargestellten Putrescin ergab die Identität dieser drei Körper. Es ist somit auch die Identität des Putrescins mit dem Tetramethylendiamin nicht zu bezweifeln.

Verss., welche Vff. über die quantitative Bestimmung der Diamine in wss. Lsgg. und im Harne anstellten, ergaben, daſs in ersterer noch bei einer Verd. 1 : 12 600 die Abscheidung nahezu quantitativ ist, es wurde eine Ausbeute von 92 % der theoretischen erhalten, bei einer Verd. von 1 : 22 200 wurden noch 60,4%, bei einer Verd. von 1 : 100 000 im Harne aber nur 60% des theoretischen Wertes erhalten, die Pikrinsäureverb. der Diamine läſst sich zur quantitativen Bestimmung nicht anwenden.

Das Verhältnis der Diamine in dem Harn ist nicht konstant, ebensowenig wie deren absolute Menge. Zuweilen überwiegt das Tetramethylendiamin über die Pentaverb.; meist ist das Umgekehrte der Fall. Bestimmte Beziehungen zwischen den Cystinausscheidungen u. dem Vorkommen der Diamine lieſsen sich nicht nachweisen, obwohl als feststehend angenommen werden muſs, daſs die Ausscheidung von Diaminen ein bestimmtes Symptom bei Cystinurie ist. Es wird dadurch der weitere Schluſs nahe gelegt, daſs die Cystinurie durch dieselbe Ursache erzeugt wird wie die Diaminurie.

Nach den Unterss. BRIEGER's über die Bildung von Cadaverin u. Putrescin bei der Fäulnis lag es nahe, in den Prozessen im Darme die Quelle jener Stoffe zu suchen. Die Prüfung der Darmentleerungen bestätigte diesen Schluſs. Indes verhalten sich die relativen Mengen der beiden Diamine umgekehrt im Harne und in den Fäces. Im Harne betrug das Pentamethylendiamin in der Regel mehr als 60%, in den Fäces nur 10—15% der Gesamtausscheidung der Diamine. In normalen Fäces oder auch in denselben bei anderen Erkrankungen kommen Diamine nicht vor, und es beschränkt sich daher dieses Vorkommen auf den von Vff'n. beobachteten Fall der Cystinurie und der Cholera, wobei an irgend einen anderen Zusammenhang der Cystinurie und der Cholera als den, daſs bei beiden Erkrankungen die Diamine durch Bakterien gebildet werden, nicht zu denken ist. Weitere Verss. zeigten, daſs die die Diamine im Darme des Cystinpatienten bildenden Mikroorganismen nicht gleichzeitig die dort normal verlaufenden Fäulnisprozesse vermehren, und daſs die Intensität der letzteren im vorliegenden Falle geringer ist, als unter normalen Verhältnissen. Die vorstehenden Unterss. führen zu einer völligen Änderung in der Auffassung der Cystinurie, geben aber noch keinen Aufschluſs darüber, in welcher Weise

die Cystinurie mit den Mikroorganismen, welche als Ursache der Diaminbildung anzusehen sind, zusammenhängt. (Z. **13**. 562—94. 20/6.) SACHSE.

Plugge, *Über den Einfluſs des Saccharins auf die Verdauung.* Nach den Unterss. des Vf's. hebt Saccharin, welches kein Nahrungsmittel ist und mit dem Harn fast unverändert wieder entfernt wird, in 0,03%iger Lsg. die Wirkung des Ptyalins (Zuckerbildung) gänzlich auf. Auch die Magenverdauung wird durch Saccharin, wie bei künstlichem Magensafte festgestellt wurde, bedeutend verlangsamt, indem z. B. Eiweiſs bei Ggw. von Saccharin erst nach vier Tagen gelöst wurde, während ohne dasselbe schon nach vier Stunden eine Veränderung bemerkbar war, und da nun auch die Wirk. des Pankreassaftes bei der Darmverdauung durch die Anwesenheit von Saccharin beeinträchtigt wird, so kommt Verf. zum Schluſs, daſs dieses Präparat als Ersatz für Zucker nicht statthaft ist, und ganz besonders für Diabetikern schädlich sein muſs, bei welchen von einer guten Verdauung so viel abhängt. (MChR. 1889. 8; Ar. **227**. 561—62. 30/6.) WACHTER.

Lindenborn, *Über dithiosalicylsaures Natron II.* Das Natriumdithiosalicylat I und II sind zwei isomere Verbb. (BAUM, **89**. I. 854), von denen II einem Patienten acht Tage lang gegeben wurde, ohne daſs es im Harn (durch Fe_2Cl_6) nachweisbar gewesen wäre. Das Mittel hat sich bei Gelenkrheumatismen bewährt, ebenso bei Gonitis gonorrhoica kompliziert mit Irido-chlorioiditis. Als Antipyretikum bei einem Phtisiker angewandt, zeigte es sich erfolglos. Gegenüber dem Natriumsalicylat besitzt das Thiosalicylat kräftigere Wirkung, und infolge dessen wird eine geringere Dosierung nötig sein. Es erzeugt eine Nebenerscheinung von Seiten des Magens, weil infolge seiner Unlöslichkeit als Säure, keine Nebenwirk. auf Herz und Gefäſse, kein Collaps u. kein Ohrensausen. (Bkl.; ApZ. **4**. 679. Frankf. a. M.) PROSKAUER.

J. Regnauld, *Über Chloroform und Methylenchlorid.* Das Methylenchlorid ist zwar ein Anästhetikum, doch lehren die Tierverss., daſs bei seiner Verwendung nervöse Störungen, klonische Krämpfe und epileptische oder choreatische Erscheinungen auftreten. Das sogen. „englische Methylenchlorid" hat sich als Gemenge verschiedener gechlorter Körper herausgestellt, namentlich von 4 Tln. Chlf. u. 1 Tl. Methylalkohol. Dieses Gemisch wurde früher als „Chlorure de Methylène" u. nach der Formel CH_2Cl_2 zusammengesetzt in den Handel gebracht, neuerdings hat man ihm den Namen „Methylen" gegeben. Das obige Gemenge, von SPENCER WELLS sehr empfohlen, ist nach Vf. von ganz anderer Wirkung, als das Chlf., u. wäre es erwünscht, wenn recht viele Tierverss. die bis jetzt verschieden beschriebene Wirk. entscheiden würden. Das Methylenchlorid bietet seinen chemischen Eigenschaften nach die Vorteile vor dem Chlf., daſs es unter dem Einflusse von Luft und Licht sich nicht ändert und daher seine Reinheit lange behält. (JPCh. [5.] **19**. 561—65. 15/6.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Racine, *Warnungsapparat gegen Kohlenoxydvergiftung.* Der Apparat beruht auf der Thatsache, daſs Platinschwarz durch ein Gemenge von Kohlenoxyd u. Sauerstoff zum Glühen erhitzt wird. Ein einem Quetschhahn ähnlicher federnder Apparat schlieſst, wenn seine beiden Enden sich berühren, einen elektrischen Strom, in welchem ein Läutewerk eingeschaltet ist. Die beiden Enden werden auseinander gehalten, indem ein Faden die Feder zusammendrückt. Der Faden ist mit Platinschwarz umgeben. Ist Kohlenoxyd in der Luft vorhanden, so kommt das Platinschwarz zum Glühen, der Faden verbrennt, die Feder nähert die beiden leitenden Enden einander u. das Läutewerk tritt in Thätigkeit. Der Apparat wirkt noch, wenn die Luft $^1/_{10}$% Kohlenoxyd enthält. (BPar. [3.] **1**. 555—58.) BODLÄNDER.

R. J. Petri, *Die Benutzung flüssiger Kohlensäure zur Bestimmung des Luftwechsels in geschlossenen Räumen.* Statt des Abbrennens von Kerzen, wie PETTENKOFER empfohlen, wendet man flüssige CO_2 an, die man aus Syphons ausströmen läfst und durch Wedeln mit Fächern und Tüchern im Zimmer verteilt wird; die Entnahme geschah durch Bleiröhren, welche in verschiedener Höhe des Zimmers endeten und ins Freie führten. Mittels der Luftpumpe mit oszillierendem Cylinder (**87**. 1318) wird die Luft durch die Bleiröhren in geaichte Flaschen gesaugt, und dann in der von PETTENKOFER angegebenen Weise die CO_2-Bestimmung ausgeführt. Handblasebälge erwiesen sich zum Ansaugen der Luft bei langen Röhrenleitungen als unzuverlässig. Durch Einlassen von 2 kg CO_2 in den Versuchsraum von 225 cbm Inhalt wurde ein CO_2-Gehalt von 5‰ erreicht, der im Zimmer ziemlich gleichmäfsig verteilt war. (ZH. **6**. 453—66. Berlin. Hygienisches Institut.) PROSKAUER.

C. F. Göhring, *Zur Reinigung der Abfallwässer in dem Etablissement W. Spindler zu Spindlersfeld.* Die täglich 10 000 cbm fassende Menge von Abwässern von Färbereien, Bleichereien, Wäschereien, Aborten etc. sammelt sich zunächst in grofsen Sammelbassins, nachdem vorher in einer besonderen Anlage der gröfste Teil der Seifenwässer zur Wiedergewinnung des Fettes zers. wurde. In diesen Bassins reinigen sich die Wässer mechanisch von gröberen Schmutzteilchen, können aber wegen ihres Gehaltes an festen Bestandteilen, Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure etc. einem öffentlichen Flusse noch nicht zugeführt werden. Aus diesen Bassins gelangt das W. durch eine Pumpstation nach einem Mischbassin, wo in geeigneten Verhältnissen Kalkmilch u. Chlormagnesiumlsg. zugemischt wird. Da das W. fortwährend seine Zus. ändert, so kontrolliert und reguliert auch der die Maschine bedienende Arbeiter fortwährend den Zufluſs der Chemikalien. Das mit Kalk u. Chlormagnesium vers. W. wird von der Pumpe nach grofsen Klärbassins gedrückt u. scheidet sich hier mechanisch von den gefällten Ndd. Im weiteren Verlaufe, und in möglichster Berührung mit dem O der Luft sich weiter reinigend, verdunstet, versickert oder filtriert es durch ein Filterbassin in den Flufs, in einer Beschaffenheit, die keinerlei Bedenken mehr veranlassen kann, wie aus der beigegebenen Analyse dieses W. ersichtlich. Der Fettschlamm wird zur Gewinnung des Fettes benutzt, der Schlamm aus den Klärbassins findet landwirtschaftliche Verwendung. (ChZ. **13**. 851. 29/6.) SACHSSE.

E. Bohlig, *Magnesiakohle, ein neues Desinfektionsmittel.* Die Magnesiakohle ist eine innige Verb. von Magnesia mit Holzkohle, also zwei Körpern, von denen jeder einzelne schon starke antiseptische und desinfizierende Eigenschaften besitzt. In der That ist daher auch die Wirkung der Magnesiakohle auf alle bei der Gärung und Fäulnis auftretenden Riechstoffe und dem Leben der höheren Tiere u. Menschen so gefährlichen Zersetzungsprodd. eine ganz überraschende. Jedes Kloakenwasser, welches, wenn auch nur einige wenige Zentimeter starke Schicht dieser Magnesiakohle durchlaufen hat, ist von allen fauligen, übelriechenden Stoffen befreit. Aus einem so gereinigten W. sind alle organ. Teile, die den Fäulnisbakterien als Nahrung dienen, gröfstenteils verschwunden und diese selbst werden niedergeschlagen.

Die praktische Bestätigung dieser ausgezeichneten Wirkung hatte Vf. Gelegenheit, dem Thüring. Fischereiverein vorzuführen. Der Apparat bestand aus zwei Filterkästen mit Magnesiakohle, über welchem der Behälter mit dem Schmutzwasser aufgestellt war. Dasselbe war konz. Abwasser einer hessischen Papierfabrik, sowie künstlich mit Petroleum, Schwefelwasserstoff, Seifenwasser, Tinte etc. verunreinigtes, an sich schon stinkendes Grabenwasser. Nach dem Passieren der Filter trat das W. völlig klar, geruch- u. geschmacklos (es wurde von vielen Umstehenden gekostet) auf eine Reihe grofser schräg gegeneinander gestellter Zinkbleche behufs Sättigung mit mit Sauerstoff und flofs dann in einen Glaskasten, in welchen junge Forellen gesetzt

wurden. Das mit Magnesiakohle gereinigte Abwasser kann nicht nur den Flufsläufen unbedenklich wieder zufliefsen, sondern es ist an sich schon den empfindlichsten Fischen unschädlich.

Die Wirkung der Magnesiakohle ist vom Vf. an einer grofsen Reihe von Zersetzungsprodukten aus Eiweifs, Zucker, Fetten etc. nachgewiesen. Die Fettsäuren, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure werden rasch absorbiert bez. zerstört. Ammoniak wird nur dann absorbiert, wenn genügend Phosphorsäure vorhanden. Am auffallendsten ist die Wirkung auf schwere Kohlenwasserstoffe; so wird W., dem Petroleum beigemischt ist, von letzterem nach der Filtration so vollständig befreit, dafs der hierfür so empfindliche Geruchsinn nicht die kleinste Spur mehr errät. Gewöhnliches Leuchtgas, durch eine Schicht Magnesiakohle filtriert, verliert allen u. jeden Geruch; das *geruchlose* Gas brennt mit farbloser, nicht leuchtender Flamme. — Dafs Magnesiakohle auch alle Schwermetallsalze, wie Eisen-, giftige Kupfer- und Zinksalze, ferner arsenige und Arsensäure aus den Lsgg. entfernt, braucht nur angedeutet zu werden. Wie sich giftige Alkaloide der Magnesiakohle gegenüber verhalten, mufs weiteren Verss. vorbehalten bleiben.

Die Magnesiakohle wird als Nebenprod. gewonnen durch Glühen eines Gemisches von Chlormagnesium und Sägespänen zum Zweck billiger Salzsäurebereitung (DRP. 39 366), ist also an sich billig genug, sie kann aber auch in leichtester Weise stets wieder regeneriert werden. (IBl.; BIGw. **21**. 397—98.) AREND.

James Eisenberg, *Über keimfreie Milch und deren Verwendung zur Kinderernährung.* Vf. hat einen Apparat zur Sterilisierung der Milch konstruiert, der aus einer verzinnten Wanne mit Deckel besteht, in welche ein Drahteinsatz pafst. Dieser trägt zwölf flache Flaschen, welche, in Kubikzentimeter geteilt, es ermöglichen, eine beliebige Verdünnung gleich darin vorzunehmen, was bei SOXHLET in eigens dazu beigegebenen Mefsgefäfsen geschieht. Die Fläschchen werden mit Milch in betreffender Verdünnung und mit Zuckerzusatz beschickt und mit einem aus gewöhnlicher oder BRUNS'scher Watte hineingedrehten Pfropfen keimdicht verschlossen. Die Wanne, halb mit W. gefüllt, wird auf den Herd oder Gasofen gestellt und 30—40 Minuten gekocht, um sterile Milch in 12 Portionen zum Gebrauche zu haben. Solche Milch hält sich, ohne zu gerinnen, wochenlang (im Sommer drei Wochen). Eine dem Apparate beigegebene Blechbüchse dient zur Aufbewahrung der Watte und Saugpfropfen, welche darin mit sterilisiert werden. Ein event. vom Kinde gelassener Rückstand der Milch darf nicht wieder verwendet werden. (Wien. Klin. W. 1889. Nr. 11—12. Wien. Vortr. in der geburtsh. gynäkol. Klinik.) PROSKAUER.

Ludwig Pfeiffer, *Die schweflige Säure und ihre Verwendung bei Herstellung von Nahrungs- und Genufsmitteln.* Vf. hat seine Unterss. über die schweflige Säure (**89**. I. 683) jetzt ausführlich veröffentlicht. Das Werkchen enthält zunächst ein Kapitel über das „Wesen, Vorkommen, Entstehung und Eigenschaften der schwefligen Säure und ihrer Verbb.", dann die „Anwendung der Säure und ihrer Salze", und bespricht die Art, auf welche das SO_2 in den Wein gelangt, die Menge und Form, in der sie darin vorkommt, und ihre Schicksale im Weine. Dasselbe Thema wird beim Biere abgehandelt und schliefslich das Vorkommen in anderen Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie in Konserven u. im Zucker dargelegt. Die nächsten Kapitel befassen sich mit der „Therapeutischen Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze", mit den „Unterss. über die Wirk. auf den menschlichen und tierischen Organismus". Hierbei finden auch noch die unterschwefligsauren Salze Berücksichtigung. Die Verss. lassen folgende Schlüsse zu: 1. Konz. SO_2 in Gasform u. in wss. Lsg. ist für alle höher organisierten Wesen ein geradezu furchtbar zu nennendes Gift, indem der Tod in der allerkürzesten Zeit erfolgt. 2. In weniger kons. Form führt das SO_2 bei Kaltblütern mit absoluter Sicherheit in kurzer Zeit den Tod herbei.

Warmblüter vertragen es, jedoch nicht auf längere Zeit, besser, doch erfolgen auch hier bald lebhafte Vergiftungserscheinungen. 3. In schwacher Konzentration und Gaben, die unter 0,1 g liegen, sind die Reaktionserscheinungen geringer. Bei andauerndem Einflusse sind schwache Reizerscheinungen zu beobachten. Am stärksten sind noch jene bei Einw. des Gases auf den Respirationsapparat und bei Einführung der wss. Lsg. in den Magen und Darm. Beim Menschen rufen selbst Dosen von 80 mg an, wenn sie auch über 24 Stdn. verteilt werden, Störungen im Verdauungskanale hervor. In allen Fällen ist übrigens der gesamte Körper mehr oder weniger affiziert. 4. Salze der schwefligen und unterschwefligen Säure sind selbst in grofsen Dosen (40 g) noch keine tödlichen Gifte für den Menschen und für Hunde. 5. Bei mittleren Gaben reizen sie den Darmkanal stark, bei langer Dauer treten allgemeine Anämie und Schwächezustände auf. 6. In kleineren Gaben mit Zehntel eines Grammes SO_2 rufen sie beim Menschen noch Erkrankungen des Verdauungskanales hervor. Den Fröschen sind sie, wie das freie SO_2, selbst in der kleinsten Menge noch absolut verderblich. 7. Von den Salzen wirkt am heftigsten das Magnesiumsulfit, weniger heftig die neutralen (normalen) Alkalisalze und der schwefligsaure Kalk. Am geringsten ist die Wirk. der sauren Salze.

Des Weiteren schildert der Vf. die Wirk. des SO_2 auf die einzelnen Organe und sucht diese Eigenschaften zu erklären.

Für die Verwendung des SO_2 ergaben sich dann folgende Gesichtspunkte: 1. So weit SO_2 (gasförmig oder flüssig) u. dessen Salze zur Reinigung der Rohprodd. (Hopfen, Malz) und der zur Herstellung von Wein und Bier benutzten Geschirre und Apparate verwendet wird, ist dies zu gestatten. Jedoch ist dafür zu sorgen, dafs ein Überschufs thunlichst vermieden oder wieder entfernt wird. Bei Geschirren ist dies zu erreichen durch ordentliches Ausspülen mit reinem W., bei Hopfen, Malz etc. durch längere Berührung mit Luft vor dem Gebrauche. 2. Das Schwefeln der Weinfässer ist als einzige Mafsregel zur Verhütung von Zersetzungen im fertigen Weine nicht zu umgehen, jedoch soll beim Schwefeln nicht mehr Schwefel verwendet werden, als erfahrungsgemäfs nötig ist, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die geschwefelten Fässer sollen in der Regel ganz gefüllt werden. Teilweises Anfüllen, noch mehr nachträgliches Schwefeln eingefüllter Weine ist möglichst zu vermeiden. 3. Frisch geschwefelter oder in frisch geschwefelte Fässer eingefüllter Wein darf nicht sofort in den Handel kommen. Es mufs vielmehr durch längeres Lagern Gelegenheit geboten werden, dafs das im Weine enthaltene SO_2 sich allmählich zu H_2SO_4 oxydieren kann. 4. Der Zusatz von Sulfiten und flüssigem SO_2 zum Biere und Weine ist ausnahmslos zu verbieten. Für verdorbene Weine, deren Verderbnis aber die Genieſsbarkeit nicht ausschliefst, z. B. Kahmigwerden etc., ist erneutes mäfsiges Schwefeln allein zulässig. 5. Das SO_2 soll nur als Konservierungsmittel dienen. Niemals darf im Vertrauen auf seine Wirk. die Sauberkeit bei Herstellung und Behandlung genannter Getränke ausser Acht gelassen werden. Wird diesen Anforderungen genügt, so kann weder Bier noch Wein gröfsere Mengen SO_2 enthalten. Enthalten sie dasselbe trotzdem, so kann dies der amtlichen Kontrolle als Zeichen, dafs gegen die Bedingungen gefehlt ist, dienen. Will man einen Grenzwert aufstellen, so geht dieser aus den mitgeteilten Verss. des Vf's. hervor, denen zu Folge 80 mg SO_2 an einem Tage noch heftige Erscheinungen hervorzurufen vermag. Der Grenzwert mufs also unter 80 mg liegen und kann auf 20 mg pro Liter Wein festgestellt werden. Für Bier genügen 10 mg pro Liter. Für Konserven und andere Nahrungsmittel sind Grenzwerte überflüssig.

Vf. macht noch die Bemerkung, dafs gewisse den Wein konsumierenden Ländern eigentümliche Krankheitsbilder (Gicht, Harnsteinbildung), die auf Säurewirk. zurückgeführt zu werden pflegen (hierher gehört auch Osteomalacie) es auch nahe legen, das SO_2 als Arzneimittel zum innerlichen Gebrauche zu vermeiden. Die Säure ist

von Einfluſs auf die Alkaleszenz der Körpersäfte, indem sie jene herabsetzt. Da SO_2 im Körper in ein Salz übergeht, den Salzen aber desinfizierende Wirk. nicht zukommt, so verfehlt das SO_2 auſserdem auch seinen Zweck. (Hyg. Tagesfragen I. 1—142. München.) PROSKAUER.

T. F. Hanausek, *Beiträge zur Kenntnis der Nahrungs- und Genuſsmittelfälschungen* (**89.** I. 267. 641). V. *Künstliche Gewürznelken.* Diese bestehen der Hauptmasse nach aus Weizenmehl und gemahlener Eichenrinde, aus denen ein Teig fabriziert wurde, dem man noch ein sehr geringes Quantum gemahlener echter Gewürznelken beigemischt hat. Der Teig wurde in Formen gepreſst und schwach geröstet, wobei das Rindenpulver äuſserlich eine schwache Bestäubung verursachte. (ZNH. 121—22. Juni.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Edgar F. Smith und **Lee K. Frankel**, *Die elektrolytische Trennung des Kadmiums vom Zink.* Das Verfahren beruht auf der Elektrolyse der Doppelcyanide, wie sie von den Vff. zur Trennung von Quecksilber u. Kupfer (**89.** II. 195) angewandt worden sind. Kadmium wird aus einer Lsg. der Doppelcyanide schon durch einen schwachen Strom vollständig gefällt; die Fällung des Zinks beginnt erst, wenn das im Überschuſs zugesetzte Cyankalium vollständig zers. ist. Es wurden Lsgg. von etwa je 0,2 g Kadmium u. Zink mit $4^1/_2$ g Cyankalium in 200 ccm W. durch einen Strom von 0,3 ccm Knallgas in der Minute elektrolysiert. Dabei schied sich sämtliches Kadmium nach Ablauf von etwa 18 Stunden aus, während die Ausscheidung des Zinns erst nach 48 Stunden begann. Das niedergeschlagene Kadmium war von hellgrauer Farbe und krystallinischer Struktur, es wurde mit h. W. gewaschen und auf einer warmen Eisenplatte getrocknet. Die erhaltenen Zahlen differierten um $-0{,}2$ bis $+0{,}30$ % des Kadmiumgehaltes von dem wirklich vorhandenen. (ChN. 60. 9—10.) BODLÄNDER.

O. Reitmair, *Kalkbestimmung bei Gegenwart von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde u. Mangan.* Im Anschluſs an die Versuche von IMMENDORFF (**87.** 1407) prüft Vf. die Fällung des Kalkes als Oxalat aus schwach salzsaurer Lsg. nach den Vorschriften von CLASSEN (quantitative Analyse, 2. Aufl. Seite 24). Diese Fällung empfiehlt sich besonders bei der Untersuchung von Thomasschlacken und anderen phosphorsäurehaltigen Stoffen, weil sie ermöglicht, die Bestimmung des Kalkes ohne vorherige Abscheidung der Phosphorsäure, des Eisens, Mangans etc. vorzunehmen. Der Nd. enthält keine Phosphorsäure und die mitgerissenen Metalloxyde als Oxalate. Um zu verhindern, daſs erhebliche Mengen Mangan, Eisen etc. mitfallen, muſs man in verd. Lsgg. nach vorheriger Oxydation mit konz. Kaliumoxalatlsg. im groſsen Überschuſs fällen u. rasch filtrieren. Man wäscht zuerst mit h. verd. Ammonoxalatlsg. u. dann mit h. W. sorgfältig aus. Dabei enthält der Nd. noch gegen 1% Beimengungen der Metalle. Man reinigt ihn durch Glühen, Lösen in Salzsäure u. wiederholte Fällung nach der CLASSEN'schen Methode. Die Reinigung erfolgt schneller, wenn auch nicht ganz so vollkommen, wenn man den Nd. in Salzsäure löst und ihn aus essigsaurer Lsg. wieder hervorruft. Die Bestimmung des Calciumoxalats kann titrimetrisch mit Permanganat oder gewichtsanalytisch erfolgen. (ZAng. 1889. 357—62. Bonn.) BODL.

W. Stahl, *Zur dokimastischen Bestimmung von Blei in Abgangsprodukten.* Abgangsprodd. wie Fluthafter, Bleischlacken etc., die neben einem minimalen Bleigehalte Silber, Kupfer, Antimon etc. in unbeträchtlicher Menge führen, untersucht man wohl mittels einer passenden dokimastischen Methode auf ihren Bleigehalt. In mehreren Laboratorien benutzt man zu diesem Zwecke eine Methode, bei der neben den gewöhn-

lich angewandten solvierenden u. präzipitierenden Mitteln eine gewisse Silbermenge als Ansammlungsmittel für Blei angewandt wird. Nach allen Erfahrungen erhält man mittels dieser Methode durch Anwendung von pulverförmigem Silber die besten Resultate. Pulverförmiges Ag stellt man zweckmäfsig aus AgCl durch Zink u. HCl her. 5—10 g des Probematerials werden mit 1—2 g des Silbers innig gemischt. Als Zuschläge benutzt man die dreifache Menge eines aus 1 Tl. Soda, 1 Tl. Pottasche und 20—30% Mehl bestehenden Gemisches, sowie Borax in solcher Menge, die die vorhandenen Erden zu ihrer Verschlackung erforderlich machen. Das gesamte Gemenge giebt man in einen Bleischerben, versieht dasselbe mit einer aus Soda, Pottasche u. Mehl oder auch Kochsalz bestehenden Decke und bringt diese hergerichtete Probe in einen Steinkohlenmuffelofen. Bis zum vollendeten Abflammen und Aufschäumen der Probe giebt man mäfsige, sodann während 45—60 Minuten, zur Vereinigung der ausgeschiedenen Metallkörner höhere Hitze. Das Mehrgewicht des erhaltenen Regulus giebt den Bleigehalt. (BHZ. **48**. 237. 5/7.] SACHSSE.

H. W. Snow, *Jodabsorption, benutzt zur Prüfung der Reinheit ätherischer Öle.* Werden äther. Öle mit Jod und Quecksilberchlorid behandelt, so entfärben sie das Jod in sehr verschiedenen Mengen (vgl. **89**. I. 757). Um äther. Öle zu prüfen, löst Vf. 0,1—0,25 g des Öls in 10 ccm Chlf. und fügt eine Lsg. von Jod u. Quecksilberchlorid in A. im Überschufs zu. Nach 48 Stunden vers. man die Lsg. mit W. und Jodkalium u. titriert den Überschufs des Jods mit Thiosulfat zurück. Pfefferminzöl hat ein sehr geringes Absorptionsvermögen für Jod, Terpentinöl ein sehr grofses und namentlich zur Prüfung der Verfälschungen des ersteren mit dem letzteren hat Vf. das Verfahren seither angewandt. (PTr. [3.] **993**. 45.) BODLÄNDER.

G. Lösekann, *Über die Bestimmung des Formaldehydes.* Wenn man Formaldehyd nach LEGLER (B. **16**. 1433) titriert, so ist darauf Rücksicht zu nehmen, dafs Hexamethylendiamin, welches dabei aus Formaldehyd entsteht, ebenfalls Säure verbraucht. LEGLER berechnet nach:

$$6CH_2O + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

und mifst das überschüssige Ammon, aber hierbei zugleich das einbasische Hexamethylenamin. Letzteres wirkt sowohl auf Methylorange als auf Kochenille; bei Anwendung des ersteren mufs bis zum vollkommenen Umschlag titriert werden. Bei der Berechnung mufs $4CH_2O$ gleich 1 H_2SO_4 gesetzt werden, da nicht $4NH_3$, sondern 3 auf 6 Formaldehyd verbraucht werden, das vierte NH_3 wird als Hexamethylendiamin zurücktitriert. (B. **22**. 1565—66. 8/7. [17/6.] Fabriklabor. SEELZE.) WGR.

M. Kühn, *Bestimmung des Fettgehaltes in geronnener Milch.* Die sauer gewordene Milch wird mit Kalilauge (40 g im Liter W.) eben alkalisch gemacht, wobei sich das Caseïn l. Zum Aufsaugen wird eine innige Mischung von 25 g gebranntem Gips, 4 g gefälltem $CaCO_3$ und 2 g primärem Kaliumsulfat genommen; letzteres hat den Zweck, das Milchfett vor Verseifung durch die überschüssige Kalilauge zu schützen, und das $CaCO_3$ soll die überschüssige Schwefelsäure im Kaliumdisulfat, welche durch die Kalilauge nicht gebunden wurde, neutralisieren. 10 ccm der abgewogenen Milch werden schnell auf das Salzgemisch gegossen, nach dem Eindampfen und Trocknen gut gepulvert und im SOXHLET'schen Apparate extrahiert. (MZ. **18**. 561—62. 17/7. Proskau. Milchw. Inst.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Butterfettuntersuchungen nach Reichert-Wollny's Methode.* Die von dem milchwirtschaftl. Verein (**88**. 1251) dem Vf. zur Unters. eingesandte Probe Butter ergab 31,6—32,1 ccm Normalzehntelalkali und 87,04% unl. Fettsäuren, französische Butter lieferte je nach den Monaten 26,1 (Dez.) bis 30,6 ccm (Mai) Zehntelnormalalkali, schwedische Butter 27,2 (März), 27,4 (Januar) und 27,6 (Januar, November) bis 29,3 ccm (Mai) Zehntelnormalalkali, Holsteiner Butter 27,3—29,1 ccm, und Londoner

27,6 (April) bis 29,2 ccm (März). Vom Vf. selbst aus verschiedenen Milchsorten hergestellte Proben (34) ergaben 23,9—32,4 ccm Zehntelnormalalkali. Weitere Versuche forschungen führten zu dem Schlusse, dafs Fütterung mit Gerste und Weizen, sowie mit Hafer eine spezifisch ungünstige, d. h. die Menge der flüchtigen Fettsäuren herabdrückende Wirk. auf die Zus. des Butterfettes nicht ausübten, sondern dafs nach Entziehung dieser Futtermittel die flüchtigen Fettsäuren zurückgingen; letzteres geschah aber nur in sehr geringem Mafse. Altmilchende Kühe gaben Butter mit sehr niedrigen Zahlen, jedoch ist eine Gesetzmäfsigkeit bezüglich eines Zusammenhanges der Laktationsperioden mit dem Gehalte der flüchtigen Fettsäuren der Butter nicht aufzustellen. Vf. sieht davon ab, eine bestimmte Ursache für die abnorme Zahl der untersuchten Butterfettproben aus seinen Versa. aufzufinden, da er sich in Spekulationen über etwa mögliche Ursachen nicht einlassen will. (MZ. 18. 541—45. London.) Proskauer.

G. Dangers, *Der Stand der neuesten Untersuchungen der flüchtigen Fettsäuren der Butter.* Vf. berichtet über die Unterss. von *Pellegrino Spallanzani* in Reggio (*Beitrag zum Studium der flüchtigen Fettsäuren der Butter*, Staz. 18. 277—93. Mit), bei denen die Örtlichkeit, die Rasse, die Gröfse der Milchkügelchen, das Alter der Butter, die Laktationsperiode und die Ernährung der Kühe berücksichtigt wurden. Die Anzahl der untersuchten Proben betrug 70; die Methode war die Wollny's. Zur Sättigung der in 5 g enthaltenen flüchtigen Fettsäuren waren 20,63—36,6 ccm Zehntelnormallauge nötig. Die Methode von Hehner, Köttstorfer u. alle diejenigen Verfahren sind unsicher, welche auf der Voraussetzung eines bestimmten Verhältnisses eines Bestandteiles oder einer Gruppe von Bestandteilen beruhen, deren Menge der Veränderung unterworfen ist, u. sind nur zutreffend, um die durch Beimischung fremder Bestandteile zu der Butter bewirkten Verfälschungen zu entdecken, wenn dabei die Grenzen der natürlichen Veränderungen überschritten sind. Nach dem Wollny'schen Verfahren wird man immer entdecken, ob eine Beimischung von ca. 30% Margarine zu der Butter stattgefunden hat. Aber für geringere Dosen kann nur die Wahrscheinlichkeit, aber nicht die Gewifsheit der Fälschung nachgewiesen werden. Die Verfälschung mit 30% Oleomargarinzusatz wird nach diesem Verfahren nicht entdeckt werden können, wenn jenes nicht weniger als das Minimum der in der Naturbutter vorkommenden flüchtigen Fettsäuren enthält. Aufserdem kann die Menge der letzteren durch das Ranzigwerden der Butter vermindert werden. Die in niedrigen belegenen Gegenden erzeugte Butter besitzt weniger flüchtige Fettsäuren, als die in den höheren Regionen gewonnene. Was den Zusammenhang der flüchtigen Säuren mit der Rinderrasse anbetrifft, so ergaben Schwyzer Kühe 26,69 ccm, Simmenthaler 22,15—27,79 (Mittel 25,47), Reggio 24,01—26,49 (Mittel 25,47), Holländer 22,12 bis 24,60 (Mittel 23,34) ccm Zehntelnormalkali; mithin scheint die Rasse auch einen Einfluſs zu haben. Dasselbe scheint auch für die Gröfse der Milchkügelchen zu gelten, da Butter aus Milch mit einer grofsen Anzahl kleiner Kügelchen mehr flüchtige Fettsäuren (28,86, 28,50 und 27,08 ccm Zehntelnormalalkali) ergab, als aus Milch mit gröfseren Fettkügelchen. Mit dem Fortschreiten der Laktationsperiode findet ferner auch eine Erhöhung der flüchtigen Fettsäuren statt. Von besonderer Wichtigkeit ist die Länge und die Art und Weise der Aufbewahrung der Butter. Wurde diese bei 12—15° in einem luftdicht verschlossenen Glasgefäfse der Einw. des Lichtes ausgesetzt, so fand eine Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren (vom 22/8.—1/10. von 24,25 auf 30,60 ccm) statt. Beim Aufbewahren an der freien Luft findet das Gegenteil statt (Verflüchtigung der durch das Ranzigwerden entstandenen freien Säuren). Eine reiche Ernährung der Kühe hat eine Erhöhung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter zur Folge. (MZ. 18. 461—63. 483—84. Milchw. Verein.) Proskauer.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 8. 24. August.

Apparate.

M. Gröger, *Neue Gasbrenner für Laboratoriumszwecke.* Bei dem Rundbrenner (Fig. 25) trägt Mischrohr *a* aus Messing, welches auf dem gewöhnlichen Brennerfuſs mit Hahn und Gasausströmungsspitze aufgeschraubt ist, unten zwei, stets geöffnete Lufteinströmungsöffnungen, oben eine Hülse *h* mit Bügel, der eine schmale Schraubenmutter *c* trägt. Durch letztere geht der mit flachem Gewinde versehene Stift *d*, der, oberhalb der Mutter verstärkt u. vierkantig geschnitten, ganz oben kugelförmig ist, Auf *h* sitzt die drehbare Hülse *g* mit Brücke *i*. Durch eine quadratische Öffnung derselben geht der Vierkantstift *d* hindurch und wird bei Drehung von Hülse *g* der Kegel gehoben oder gesenkt, wodurch die Flammenöffnung vermindert oder vergröſsert wird. Bei dem Spaltbrenner (Fig. 26 u. 27) sitzt auf *a* das prismatische Kästchen *b*, dessen geneigte Vorder- und Rückwand die schmale Spalte *s* freilassen, die durch die keilförmig zugespitzte Messingplatte *m* beliebig verengt werden kann.

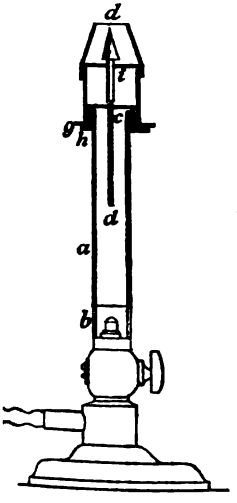


Fig. 25.

Fig. 26.

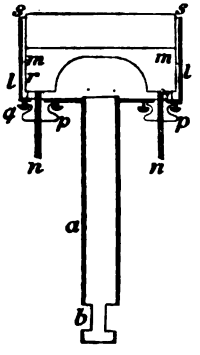
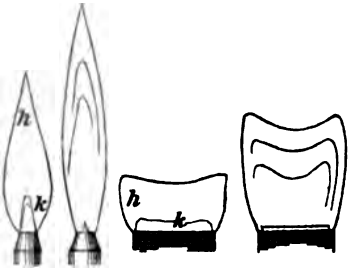


Fig. 27.

Fig. 28.



a *b* *a* *b*

Die an *m* befestigten mit Gewinde versehenen Stifte *n* gehen durch entsprechende Öffnungen am Boden und können durch die Muttern *p*, die durch kleine Metallknöpfchen *q* gehalten werden, gehoben oder gesenkt werden und so Verengung oder Verbreiterung des Spaltes bewirken.

Die Abmessungen sind so gewählt, daſs bei tiefster Keilstellung das Gasluftgemisch eben noch, ohne zurückzuschlagen, brennt, was mit knatterndem Geräusch u. straffer Flamme geschieht. Der Kern *k* (Fig. 28*a*) ist meergrün und von einer schwach leuchtenden blaſsvioletten Hülle *h* umgeben, ähnlich einer Gebläseflamme. Wird der Kegel hochgedreht, so nimmt die Flamme allmählich den Charakter der Bunsenflamme an und kann schlieſslich leuchtend gemacht werden (Fig. 28*b*). Wenn

es gleichgiltig ist, ob der untere Flammenrand in lotrechter Richtung versch… wird, kann *d* mit Mischrohr fest verbunden und die Regulierung durch Versch… der Hülse bewirt werden. Das Mischungsverhältnis zwischen Gas und Luft ist … der Menge des zuströmenden Gases fast unabhängig, die Größe der Flamme … durch Stellen des Gashahns reguliert werden. Sie kann bei dem Spaltbrenner … auf 1 mm verringert werden, ohne den Charakter zu ändern und durchzuschl… Bei dem Spaltbrenner ist die Begrenzung der Flamme fast geradlinig. Gasverbr… pro Stunde ca. 140 l; Temperatur höher als eines gleichviel Gas verbrauchen… Bunsenbrenners. Die Anwendungen sind die mannigfaltigsten. Zu beziehen d… PAUL BÖHME in Brünn. Brünn, deutsche Staatsgewerbeschule. (ZAng. 1889. … bis 31. 15/6.) FRIEHEN…

Adolf Jolles, *Colorimeter.* Damit die zu vergleichenden Flüssigkeitspro… sämtlich gleiches Licht erhalten, werden die für die Beobachtung dienenden kalibrier… Cylinder in einen Holzrahmen eingespannt, unter dem sich ein drehbarer Planspie… befindet. Der Rahmen wird auf eine Unterlage von weifsem Papier gestellt … durch den Spiegel wird bei entsprechender Stellung das Licht vom Papier in … Cylinder reflektiert. (ZAng. **89**. 365—66.) BODLÄNDER…

J. Lewkowitsch, *Ein verbesserter Soxhlet'scher Extraktionsapparat u. Vakuumdestillationsapparat.* (JCh. **55**. 359—61. — C. **89**. II. 8.) ARENDT.

Otto Pettersson, *Methode zur volumetrischen Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.* In dem Fig. 29 dargestellten Apparat ist der Kolben *A* mit dem Ansatzrohr *a* zum Auskochen des Wassers bestimmt; das mit Kühler *E* umgebene Meſsrohr *B* dient zum Messen der Gase NO, CO_2 und event CH_4. Das Volum des Apparats vom Hahne *z* bis zur Verbindungsstelle des Reservoirs *C* mit dem Gummischlauch ist ein für alle mal bestimmt. Während des Kochens sammeln sich die Gase in *B*, wobei das W. in *B* u. *C* fortwährend den Platz wechselt, so daſs schlieſslich alles ausgekocht wird.

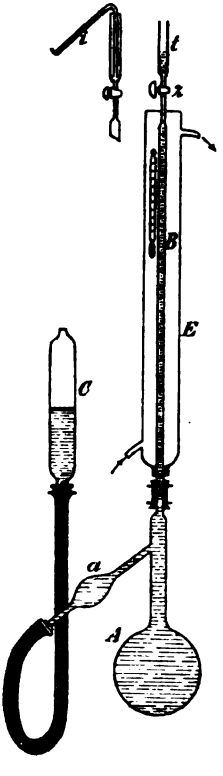


Fig. 29.

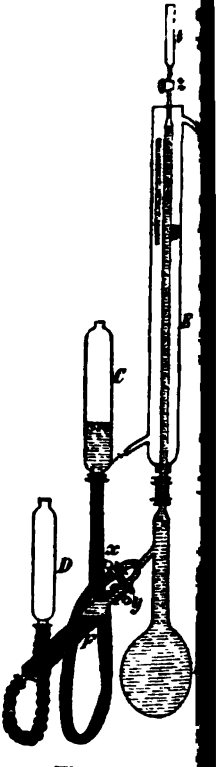


Fig. 30.

Soll das Gasgemisch nach dem Abkühlen analysiert werden, so wird zuerst, nachdem durch Heben von *C* das Niveau in *B* u. *C* gleichgestellt ist, das Gesamtvolum der Gase bestimmt, dann durch Einflieſsen von Natronlauge aus *t* die CO_2 u. hierauf durch alkalische Pyrogallussäure der O bestimmt. Der nicht absorbierte Rest ist N. Auf CH_4 ist nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn der N-Gehalt gröſser gefunden wurde, als dem Absorptionsvermögen des Wassers … der betr. Temperatur entspricht (s. PETTERSSON u. SONDÉN **89**. II. 283). In diese… Falle füllt man die Trichterröhre *t* mit W., schiebt den nebenbei abgebildeten kleine…

parat *c* hinein u. führt das Gasvolum unter die Glocke des gasanalytischen Appa-
s (88. 22), wonach es unter Zusatz von O (und event. H) in gewöhnlicher Weise
lysiert wird. — Im Original finden sich nähere Angaben über die Ausführung
Versuche.

Die Genauigkeit der Stickstoff- u. Sauerstoffbestimmung könnte möglicherweise
inträchtigt werden durch den Umstand, daſs die Fl. in dem Apparate, Fig. 29,
t vollständig von der äuſseren Luft abgesperrt ist. Vf. konstruierte deshalb den
Folgenden, Fig. 30, abgebildeten Apparat, worin das W. während des Auskochens
ständig durch Quecksilber von der Zimmerluft abgeschlossen ist. Das Ansatzrohr
Kolbens *A* hat die Form eines Y. Mit dem einen Schenkel ist das Reservoir *C*,
dem anderen das Quecksilber enthaltende Gefäſs *F* verbunden, wie Fig. 30 zeigt.

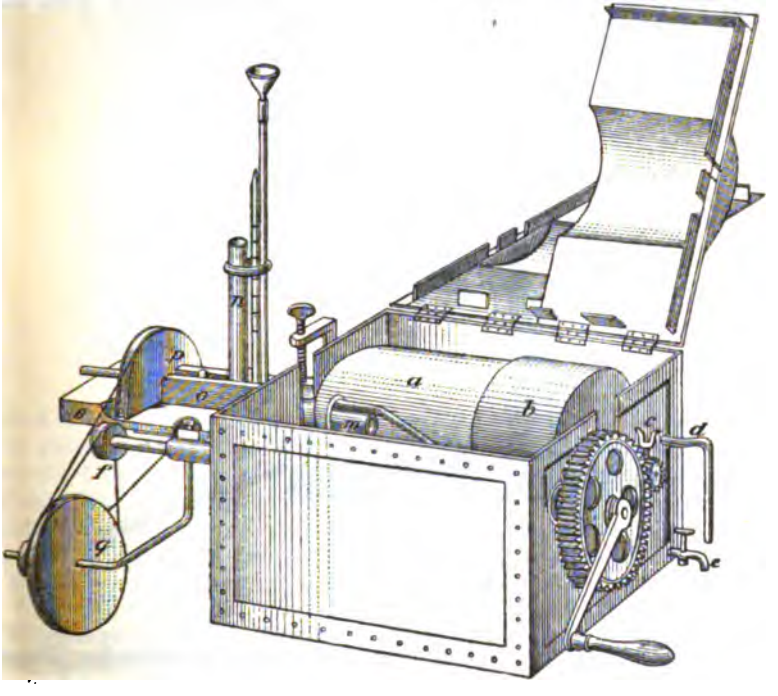


Fig. 31.

r Gummischlauch zwischen *F* und *D* ist spiralförmig umwickelt mit Kupferdraht.
r dem Einfüllen des Wassers wird *F* vollständig mit Quecksilber gefüllt und der
etschhahn *y* geschlossen. Nachdem *A* u. *B* mit W. gefüllt sind, schlieſst man *x*
l öffnet *y*. Danach kocht man das W. in *A* vollständig aus und erhitzt zuletzt
ch die in *F* eingetretene Wassermenge zum Sieden. Man absorbiert die Gase in
vorher beschriebenen Weise. Man kann mit diesem Apparat in einem Experiment
Stickstoff und Sauerstoff, aber nicht Kohlensäure bestimmen. Man kocht das
ohne Zusatz von Schwefelsäure. Kocht man nämlich W. mit Säure vers. über
ecksilber, so bildet sich Quecksilberoxydulsalz auf Kosten des im W. gel. Sauer-
ffs. Nur wenn freie Säure nicht zugegen ist, erhält man exakte Sauerstoffbe-
mmungen. Der Stickstoff- u. Sauerstoffgehalt des Wassers wird nach diesem Ver-
en mit einer Genauigkeit von 0,1 ccm per Liter bestimmt. Es eignet sich deshalb

vorzüglich zur Bestimmung des Absorptionsvermögens des W. für diese Gase. Die in der oben zitierten Arbeit von PETTERSSON u. SONDÉN mitgeteilten Bestimmungen sind mit diesem Apparate ausgeführt. (B. **22**. 1434—39. 24/6. [24/5.].) ARENDT.

Julius Tafel, *Ein Schüttelapparat für das Laboratorium*. Derselbe ist in allen Fällen mit Vorteil anzuwenden, bei denen in eine Fl. oder breiige M. durch Schütteln eine feste Substanz, eine Fl. oder auch ein Gas eingeführt werden soll. Die Schüttelflasche *a* (Fig. 31) faßt 5—6 l und kann mit 1—2 l Fl. beschickt werden. Sie wird in die etwas weitere eiserne Hülse *b* nach Umwickelung mit einer Papierlage eingesetzt, und kann durch eine Kurbel mit Zahnradsübertragung in Drehung (3 Touren in 1 Sek.) versetzt werden. Der eiserne Kasten, in dem die Flasche liegt, dient zur Aufnahme von W., Eis oder Kältemischung und wird durch einen geteilten Deckel verschlossen, dessen eine Hälfte (über *a*) man während der Drehung öffnen kann; *d* ist ein Überlaufsrohr und *e* ein Hahn zum Ablassen.

Fig. 32.

Mit dem Kasten ist eine Vorrichtung zum Eintragen pulverförmiger Körper verbunden. Diese besteht aus einem T-Rohr, in dessen engeren (12 mm) horizontalen Schenkel *m* (Fig. 32) eine korkzieherartig gewundene Spirale drehbar ist; welche das durch den weiteren Schenkel *n* eingeführte Pulver langsam nach vorn schiebt. Es sitzt festgeklemmt in dem Holzgestelle *o*; auf der Axe der Spirale ist die Rolle *p* befestigt, welche durch doppelte Übertragung (*q* und *f*) ihre (verlangsamte) Bewegung von der Axe des Kurbelrades empfängt.

An dem T-Rohr sind durch Gummiringe ein Thermometer, eine Trichterröhre für Fll., und wenn nötig noch eine Gaszuleitungsröhre befestigt.

Die Ausführung des Apparates besorgte die Firma JOSEF OSTLER, Metallwarenfabrik in Würzburg. (B. **22**. 1868—70. 22/7. [11/7.] Würzburg.) ARENDT.

Mesuré und **Nouel**, *Optisches Pyrometer*. Fig. 33 zeigt das Instrument in der äußeren Ansicht, Fig. 34 im axialen Durchschnitt. Das von dem glühendem Körper ausstrahlende Licht geht durch das Objektiv L_1 und durch ein NICOL'sches Prisma, wo es polarisiert wird. Der polarisierte Strahl durchläuft alsdann eine Quarzplatte *Q* und tritt in den Analysator *A*, nimmt sodann seinen Weg durch die Linse *L* und

schliefslich durch das Okular. Wäre die Quarzplatte nicht eingeschaltet und wären die beiden Nikol rechtwinkelig gegen einander gestellt, so würde das Licht aller von dem Objekte ausgestrahlten Farbentöne vollständig ausgelöscht. Die Anwesenheit der Quarzplatte aber bewirkt eine teilweise Drehung der Schwingungsebene des Lichtstrahles, nachdem derselbe den Polarisator durchlaufen hat, so dafs mit dem rechtwinkelig gestellten Analysator jene Auslöschung keine vollständige ist.

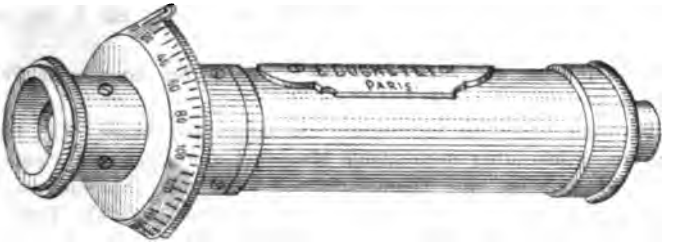


Fig. 33.

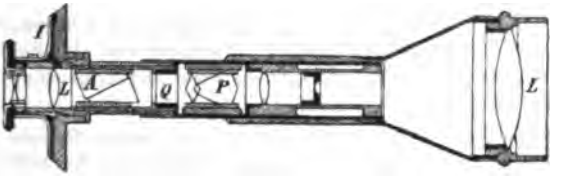


Fig. 34.

Nach dem Biot'schen Gesetze hängt der Drehungswinkel der Polarisationsebene von der Dicke der Quarzplatte und von der Wellenlänge des dieselbe durchlaufenden Lichtes ab, indem er dem Quadrate der Wellenlänge annähernd umgekehrt proportional ist. Die Wellenlänge selbst hängt von der Farbe, d. h. der Temperatur des glühenden Körpers ab. Es besteht somit eine bestimmte Beziehung zwischen der Temperatur u. dem durch die Quarzplatte bewirkten Drehungswinkel. Bei Drehung des Analysators in verschiedenen Winkellagen kommen die verschiedenen Farben zum Vorschein, welche aber nicht allein von diesen Winkellagen, sondern auch von der Wellenlänge des die Quarzplatte durchlaufenden Lichtes abhängen. Es ist also möglich, den Analysator zu drehen, bis eine bestimmte Farbe erscheint, und nach dem Winkel die entsprechende Wellenlänge des polarisierten Lichtstrahles zu beurteilen. Die Mitte zwischen Grün und Rot ist der richtige Beobachtungspunkt, an welchem man das Instrument beim Vorübergange der Farben auf den betreffenden Winkel einzustellen hat. Indem der Beobachter das Instrument auf das Objekt richtet, dessen Temperatur ermittelt werden soll, erteilt er dem Okular eine Drehung, bis das schattenartige Feld zwischen Grün und Rot erscheint, und liest den Winkel mittels des Index *J* auf der graduierten Teilung ab. Die entsprechende Temperatur findet er alsdann in einer dem Instrumente beigegebenen Tabelle. (D. **272**. 361—63; Gas. **32**. 598—99.) Arendt.

Anorganische Chemie.

G. St. Johnson, *Über Noye's Methode der Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs.* Vf. weist auf zahlreiche Fehlerquellen, welche die von Noyes zur Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs eingeschlagene Methode (**89**. II. 233) in sich

schliefst. Kupfer hält, selbst wenn im Vakuum zur Rotglut erhitzt, Wasserst zurück, der beim Verbrennen in vollständig trockener Luft als W. abgegeben wi Auch W. selbst wird beim Reduzieren des CuO im H-Strom zurückgehalten. D angewendete CuO (käufl. puriss) enthält S, welcher durch Oxydation und Reduktio nicht entfernt wird. (ChN. **59**. 272. 7/6. KING's College London.) FRIEDHEIM.

Berthelot, 1. *Über Polythionsäuren.* 2. *Bildungswärme der Polythionsäure* 3. *Konstitution der Polythionsäuren. Einwirkung der Alkalien.* 4. *Einwirkung v Säuren auf Hyposulfite.* (An. [6.] **17**. 435—80. — C. **89**. I. 739 und 778; 8 II. 17.) ARENDT.

Berthelot, *Über die Fixierung von Stickstoff bei langsamen Verbrennungen* (An. [6.] **17**. 500—7. — C. **89**. I. 532.) ARENDT.

Fl. Birhans, *Über die Erstarrung der salpetrigen Säure.* Um wasserfreie sa petrige Säure, welche aber noch kleine Mengen Untersalpetersäure enthielt, zum Ge frieren zu bringen, ist eine Temperatur von —52° bis —54° notwendig. Um sa petrige Säure frei von Untersalpetersäure zu erhalten, verfuhr Verf. wie vor ih FRITSCHE, aber bei noch niederer Temperatur als dieser. Durch zwei verschieden Röhren liefs er in einen Uförmigen Recipienten, welcher bis auf —54° abgekühl war, Stickoxyd und Sauerstoff treten, in dem Verhältnis von 6—8 Vol. Oxyd z 1 Vol. O (der Überschufs an Oxyd soll die Bildung von Untersalpetersäure verhi dern). Beide Gase sind vorher vollständig entwässert und abgekühlt. Es bildet sic augenblicklich eine schöne blaue Fl. Diese reine salpetrige Säure erstarrt erst b —82°. (Cr. **109**. 63. [8/7.*].) SACHSE.

Th. Meyer, *Reinigung roher Phosphorsäure durch Osmose.* Phosphorsäur welche durch Auslaugen von Rohphosphaten mittelst verd. Schwefelsäure im Grofs gewonnen wird, ist natürlich nie frei von Verunreinigungen, unter denen Eisenoxy und Thonerde namentlich bei der Herstellung phosphorsaurer Salze die fatalsten sin Beide sind als Phosphate vorhanden, die eine nur geringe Krystallisationsfähigkei zeigen, und es lag daher die Möglichkeit vor, die Phosphorsäure von ihnen durc Dialyse oder Osmose zu trennen. Zu den Verss. wurde starkes Pergamentpapier v der Art, wie es die Zuckerfabriken verwenden, angewandt, und diese selbst teils i der Kälte, teils bei höherer Temperatur (70—85°) ausgeführt. Die Resultate best tigten indefs die Erwartungen nicht. Eine vollständige Reinigung der rohen Pho phorsäure ist, selbst wenn man von der Schwefel- und Arsensäure absieht, durch d Osmose nicht zu erreichen. Die Reinigung ist in der Kälte besser als in der Wärm dagegen vollzieht sich der Prozefs erheblich rascher in der Wärme. Der Konz trationsgrad der Säure ist von keinem wesentlichen Einfluss auf den Reinigungsgra Die osmotische Wirksamkeit des Pergamentpapiers nimmt rasch ab, selbst bei jed maliger sorgfältiger Reinigung mit W. und HCl. Die Reinigung ist um so vollstä diger, je kürzer der Prozefs dauert, da aber die Ausbeute natürlich in gleichem Mafs sinkt, so läfst sich dieser Umstand nur in sehr geringem Grade verwerten. (ChZ. 1 906. 10/7. 923. 13/7.) SACHSE.

André Le Chatelier, *Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eig schaften der Metalle.* Die Metalle wurden in Form von 0,6 mm dicken Fäden unt sucht, die Fäden wurden auf eine Länge von 15 cm erhitzt, und zwar in einer Ma singröhre, um die Temperatur gleichmäfsiger zu verteilen. Der Faden war m einem anderen widerstandsfähigen verbunden, welcher, über eine Rolle gehend, e Gefäfs trägt, in welches mit konstanter Geschwindigkeit ein Wasserstrom einfliefs Der Faden trägt zur Messung der Verlängerung einen Index. Auf diese Art kan man die Belastung nach Willkühr ohne Erschütterung beliebig rasch vermehre Auf folgende Metalle erstreckte sich die Unters.: Kupfer, Zink, Aluminium, Silbe Nickel, Aluminiumbronze (90 Cu, 10 Al.) Legirung von Cu, Fe und Ni (63 Cu, 34 N

3Fe). Die Belastung pro qmm, welche notwendig ist, um in höchstens 30 Minuten den Faden zu zerreissen, sinkt, wenn die Temperatur steigt und die Verlängerung durch dieselbe Belastung steigt mit der Temperatur. Die Bruchbelastungen in kg sind in folgender Tabelle gegeben:

	15°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	460°
Kupfer	25,2	22,9	20	16,9	14	12,7	9,4	7	3,6
Aluminium . .	18,5	14,9	12,7	10	7,6	5,6	3,8	2,4	1,6
Nickel	55,2	55,2	55,1	55	54	51	44	37	30,4
Silber	17,2	16	13,6	11,4	8,9	7,1	6	5,2	4,8
Aluminiumbronze	53,2	52,4	51	49,2	47	44,2	37	23,2	10
Kupferlegierung .	42,4	42,2	41,5	40,6	39,2	37	28	18,2	8
	15°	70°	100°	150°	200°	300°			
Zink	12,4	3,6	2,4	0,9	0,7	0,6			

Man unterscheidet im Allgemeinen zwei Arten von Verlängerung: 1. Proportionale Verlängerung, bei welcher einer bestimmten Belastung eine bestimmte Dehnung entspricht. 2. Verlängerung durch Striktion, welche bei konstanter Belastung mit beschleunigter Geschwindigkeit bis zum Bruch entsteht. In den harten Metallen zeigt sich nur die proportionale Verlängerung, die weichen Metalle zeigen nacheinander die proportionale und die Verlängerung durch Striktion. Es existiert noch ein dritter Modus der Verlängerung, welche man als proportionale Verlängerung durch Anwärmen (recuit) bezeichnen kann. Diese Verlängerung ist proportional in dem Sinne, dafs sie auf die ganze Länge des Metalls eintritt, statt sich, wie die Striktion, auf eine kleine Länge zu lokalisieren, aber es besteht keine Beziehung mehr zwischen der Verlängerung und der Last, welche sie hervorruft, d. h. dafs unter konstanter Belastung das Metall sich bis zum Reifsen verlängert, mit einer beinahe konstanten Geschwindigkeit. (Cr. **109**. 24—27. [1/7.*].) SACHSSE.

G. H. Bailey, *Zirkonium und sein Atomgewicht.* Zur Darst. von Zirkonsäure wurden zu einem Gemisch von 100 g Ätznatron mit 10 g Fluornatrium allmählich 25 g fein gepulvertes Zirkon gefügt und erhitzt, bis sich keine CO_2 mehr entwickelte. Die M. wird in W. gel., mit HCl versetzt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen; das Verfahren wird so lange wiederholt, bis sich der Rückstand in der verd. HCl vollständig l., bis also sämtliche SiO_2 entfernt ist. Um das Eisen zu entfernen, wird die Salzsäurelsg. bis auf ein kleines Volum eingedampft und abgekühlt; es scheidet sich Zirkoniumoxychlorid aus und wird von dem in Lsg. bleibenden Eisen durch Filtration getrennt. Dies Verfahren wird mehrfach wiederholt. Zur Abscheidung der der Zirkonsäure fest anhaftenden Alkalien wird die aus der Lsg. des Oxychlorids durch NH_3 gefällte Säure wiederholt in Säure gel. und wieder durch Ammoniak gefällt. Um die so erhaltene rohe Säure vollständig zu reinigen, wurde sie in HCl gel. und das auskrystallisierte Oxychlorid wurde wieder in sehr verd. HCl. gel., die Lsg. wurde 24 Stdn. mit SH_2 behandelt, wobei sich ein gelatinöser, aus Schwefelkupfer, Schwefelsilber u. etwas Zirkonsäure bestehender Nd. ausschied; zu dem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtrat wurde Ammoniak gefügt, wodurch geringe Mengen von den durch Schwefelammon fällbaren Verunreinigungen mit etwas Zirkonsäure ausgeschieden wurden. Zur Entfernung der Gadoliniterden wurde die angesäuerte und von Schwefelwasserstoff befreite Lsg. mit Oxalsäure und darauf mit Ammoniumoxalat behandelt. Die letzten Spuren von Eisen wurden nun durch mehrfaches Umkrystallisieren des Oxychlorids, die der Alkalien durch wiederholtes Lösen in HCl und Fällen mit Ammoniak entfernt.

Es wurde die Beständigkeit der verschiedenen Verbb. des Zirkoniums untersucht. Bei Reduktion der ZrO_2 mit Magnesium wurde niemals reines Metall erhalten,

so daſs es nicht möglich war, durch direkte Oxydation des Metalls zu ZrO_2 das At… gewicht zu bestimmen. Das nur mit etwas ZrO_2 versetzte Metall l. sich in k… H_2SO_4 schon in der Kälte, und noch mehr in der Wärme unter Entw. von SO_2; … verd. H_2SO_4 findet nur geringe Lsg. unter Entw. von Wasserstoff statt. Chlor … Brom wirken auf Zirkonium unter Bildung der Tetrahaloïde; das Tetrajodzirkon… konnte nicht erhalten werden. Die durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf … Gemisch von ZrO_2 mit Kohle erhaltenen Tetrachlor- und Tetrabromzirkonium zeig… keine konstante Zus. und konnten deshalb nicht für die Atomgewichtsbestimmun… benützt werden. Ebensowenig gelang es, bei der Analyse des aus der salzsau… Lsg. sich ausscheidenden Oxychlorids übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Du… Zufügung von Wasserstoffsuperoxyd zu einer sauren oder ammoniakalischen Lsg. v… Zirkonsalzen entsteht ein Präzipitat der Zus. $ZrO_2 + 3H_2O$. Beim Trocknen verli… die Verb. Sauerstoff und geht bei 100° in den Körper Zr_2O_5 über. Findet die Bil… dung des Superoxyds in ammoniakalischer Lsg. statt so erfolgt teilweise Oxydation … des Ammoniaks zu Salpetersäure und zu salpetriger Säure.

Das einzige Salz, dessen Unters. übereinstimmende Zahlen lieferte, war d… Sulfat. Dasselbe ist bei Temperaturen unter 400° beständig. Da die zu dessen B… dung zugesetzte überschüssige Schwefelsäure vollständig erst bei einer Temperat… von 350° entweicht, so muſs bei Darst. des Salzes genau eine Temperatur zwisch… 350 und 400° innegehalten werden. Die Atomgewichtsbestimmung aus dem Sul… erfolgte durch Glühen desselben, wobei SO_3 entweicht und reine ZrO_2 zurückblei… Es muſs dabei mit groſser Vorsicht verfahren werden, weil die feinverteilte Zr… leicht verfliegt. Die Bestimmung des Atomgewichts aus der bei Fällung mit Chl… barium erhaltenen Menge Bariumsulfat, wie sie BERZELIUS angewandt hatte, wu… nicht gewählt, weil es dabei nötig ist, daſs erst die ZrO_2 durch Ammoniak entfe… wird, und weil dabei zuweilen etwas basisches Zirkonsulfat mitgerissen wird. E… ergab sich aus acht Bestimmungen, von denen immer je zwei mit einem besonde… dargestellten Präparat ausgeführt wurden, für H = 1 als Maximum 90,559, als Mini… mum 90,237 und im Mittel 90,401; für O = 1 Maximum 5,674, Minimum 5,654, … Mittel 5,664. (ChN. **60**. 6—8. 17—18 u. 32—33; OWEN's College.) BODLÄNDER.

C. Rammelsberg, *Beitrag zur Kenntnis einiger Eisencyanidverbindungen.* Vf. findet entgegen den Angaben GINTL's, daſs sich Kaliumeisencyanid und essigsaur… Blei nicht zu Bleieisencyanid umsetzen. Die fraktionierte Krystallisation eines Ge… misches von ersterem mit Bleinitrat ergab zuerst Krystalle von

$$\left\{\begin{matrix}3PbCy_2 + Fe_2Cy_6\\ PbN_2O_6\end{matrix}\right\} + 12\,aq,$$

denen früher von GINTL die Zus. $(3PbCy_2 + Fe_2Cy_6) + 8\,aq$ gegeben wurde, sodann das von WYROUBOFF beschriebene Salz:

$$\left\{\begin{matrix}KCy + Fe_2Cy_6\\ 2(3PbCy_2 + Fe_2Cy_6)\end{matrix}\right\} + 18\,aq.$$

Durch Neutralisieren einer wss. Lsg. von Wasserstoffeisencyanür mit Barytwasser … Erwärmen des sich abscheidenden krystallinischen Bariumeisencyanürs mit W. unter … Zusatz einer garnigen Menge Brom, bis es sich zu einer dunkeln Fl. gelöst hatte, u… Verdunsten über H_2SO_4 wurden schwarze Krystalle erhalten deren Zus.:

$$\left\{\begin{matrix}3BaCy_2 + Fe_2Cy_6\\ 2BaBr_2\end{matrix}\right\} + 20\,aq$$

ist. Durch Vermischen einer kaltgesättigten Lsg. von Ferricyankalium mit 2—3 Mol. rauchender Salzsäure konnte, entgegen den Angaben von SCHAFARIK, kein Wasser… stoffeisencyanür erhalten werden, sondern resultierte stets ein kalium- und ferricya… kaliumhaltiges Prod. Durch Zersetzen des Silbereisencyanids, welches aus $AgNO_3$

und $K_6Fe_2Cy_{12}$ auch bei einem Überschuſs des letzteren rein erhalten wird, mit nicht überschüssiges HCl resultiert reines Wasserstoffeisencyanur. (Jpr. **39**. 455—64.)
FRIEDHEIM.

H. N. Morse und **J. White jr.**, *Die Dissociation der Sulfide des Kadmiums und Zinks durch Vermittlung des metallischen Kadmiums und Zinks.* Ebenso wie die Oxyde (**89**. II. 243) dissociieren sich auch die Sulfide in Ggw. der Metalle verhältnismäſsig leicht. Namentlich leicht erfolgt die Dissociation des Schwefelkadmiums, und ebenso, wie bei den Oxyden eine Entwickelung von Sauerstoff beobachtet wurde, konnte hier eine Abscheidung von Schwefel nachgewiesen werden. Die Dissociation des Schwefelzinks erfolgt minder reichlich, als die des Schwefelkadmiums, während die Oxyde das umgekehrte Verhalten zeigen. Die Dissociation der letzteren beginnt bei einer niedereren Temperatur, als die der Sulfide. (AmCh. **11**. 348—51). BODL.

G. Rousseau, *Über Bariumkobaltite und ein Kobaltoxyd mit Säurefunktion.* Man kann das Kobaltoxyd Co_2O_3 ansehen als ein Salz $CoO_2.CO$, in welchem das CoO durch eine stärkere Base, z. B. BaO ersetzbar ist. In der That läſst sich diese Ersetzung vornehmen, wenn man ein Gemenge von wasserhaltigem Chlor- oder Brombarium mit wasserfreiem Ätzbaryt in passenden Verhältnissen zum Schmelzen bringt und dann Co_2O_3 einträgt. Es entwickelt sich dabei lebhaft O, bald aber scheiden sich an der Oberfläche Krystalle aus, welche man mit W. wäscht und mit schwacher Essigsäure behandelt. Man erhält schwarze, hexagonale, lebhaft glänzende Blättchen, welche in HCl unter Cl-Entwickelung l. sind, u. deren Zus. der Formel $2CoO_2BaO$ entspricht. Die Zus. der Krystalle nähert sich mehr der eines neutralen Kobaltits $CoO_2.BaO$, wenn man beim Schmelzen öfters die oberflächliche Krystallkruste zerstöſst, so daſs die Krystalle mit den heiſseren Partien im Inneren des Schmelztiegels in Berührung kommen. Operirt man bei höherer Temperatur, so erhält man nur die Krystalle des neutralen Kobaltits, welche in der Kälte in HCl unter Wärmeentwickelung, in Salpetersäure unter Aufbrausen l. sind. Bei noch höherer Temperatur zers. sich das neutrale Kobaltit, so daſs es nur zwischen 1000—1100° entstehen kann. (Cr. **109**. 64—66. [8/7.*].)
SACHSSE.

L. Storch, *Beiträge zur Chemie des Zinns. I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure.* Wenn man in eine Lsg., die Zinnchlorid und Kalium- oder Ammoniumoxalat enthält, Schwefelwasserstoff einleitet, so entsteht bei bestimmten Verdünnungen nicht sofort ein Nd., sondern es tritt eine gelbe oder braune Färbung der Lsg. ein, aus der sich erst nach einiger Zeit ein braunroter, voluminöser Nd. abscheidet, der immer etwas mehr Schwefel enthält, als der Formel ZnS_2 zukommt. Die gelbe oder braune Lsg. erhält man auch, wenn man ein Sulfostanat mit der zur Neutralisation eben nötigen Menge Oxalsäure versetzt. Die Lsg. ist völlig klar, sie kann, ohne getrübt zu werden, ziemlich stark eingeengt, aber nicht ohne Zers. zur Trockne gebracht werden, weil dann eine braune M. entsteht, die nicht mehr in Lsg. geht. Salzsäure fällt die Lsg. sofort gelb; Alkalien und deren Carbonate bewirken langsame Entfärbung, mit Metallsalzen entstehen Ndd. von verschiedener Färbung. In der durch Durchblasen von Luft von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreiten Lsg. war das Verhältnis von Zinn zu Schwefel wie 1 : 3, wenn die Sulfostanatlösg. durch Einleiten von SH_2 in eine Natriumstanatlsg. hergestellt worden war. War die Sulfostanatlsg. aber durch Lösen von Zinn in Natriumhydrosulfid unter Zusatz einer nicht ganz zureichenden Schwefelmenge und nachheriges Behandeln der Lsg. mit SH_2 erhalten worden, so entstanden bei Versetzen der Fl. mit Oxalsäure Lsgg., in denen auf ein Sn nur bis 2,6 S kamen. In ersterem Falle enthielt also die Lsg. wahrscheinlich die Sulfozinnsäure SnS_3H_2, im anderen die Verb. $Sn_2S_5H_2$ oder eine komplexere. Aufser der Oxalsäure bewirken noch andere Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure das Entstehen der gelben oder braunen Lsg. Für das Zustandekommen

der Erscheinung spielt die chemische Natur der angewandten Säure eine untergeordnete Rolle; dagegen ist die Erscheinung an einen bestimmten Affinitätswert der Säure gebunden, der nicht überschritten werden darf. Dieser Maximalwert liegt zwischen den Werten für die Chloressigsäure (25) und Oxalsäure (18,6) (nach den Bestimmungen von OSTWALD). Das Verhältnis von Sn zu S ist das gleiche in den gelb gefärbten Lgg., wie in den nach längerem Stehen aus diesen hervorgehenden braunen Lgg. Die durch Weinsäure und Zitronensäure hervorgerufenen gelben und braunen Lgg. enthalten auf ein Sn ebensoviel S, als bei Anwendung von Oxalsäure; Phosphorsäure bewirkt eine Lsg. mit etwas mehr S. Die von KÜHN als Sulfozinnsäure SnS_2H_2 (A. **84**. 110) beschriebene Verb., welche er beim Versetzen einer Lsg. von Natriumsulfostanat mit Salzsäure oder Essigsäure als gelben Nd. erhielt, besteht nach des Vf.'s Versuchen aus Sn und S im Atomverhältnis 1 : 2,05 bis 1 : 2,19. (MCh. **10**. 255—88. [4/4.*].) BODLÄNDER.

C. Lepéz und **L. Storch**, *Beiträge zur Chemie des Zinns. II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismut und Eisenoxyd.* Versetzt man eine Legierung von Zinn und Wismut mit Salpetersäure, so hat die dabei entstehende m-Zinnsäure nicht wie H. ROSE angiebt, eine rotgelbe Farbe, sondern ist stets weifs. Die Metazinnsäure enthält ziemlich viel (12,8 %) Wismutoxyd zurück, welches weder beim Erhitzen mit Salpetersäure, noch beim Auswaschen mit Wasser entfernt wird. — Löst man Zinn in einer Lsg. von Ferrinitrat und HNO_2, so entsteht kein Nd., sondern das Zinn wird wahrscheinlich als Orthozinnsäure gel. Die vollständige Lsg. erfolgt, wenn etwa ein Atom Zinn auf ein Atom Eisen kommt. — Wird Zinnhydroxyd mit nur wenig überschüssigem NH_3 in der Kälte gefällt und wird der abfiltrierte Nd. längere Zeit mit k. W. gewaschen, so tritt ein Punkt ein, wo sich der Zinnhydroxyd in W. auflöst. Die Lsg. kann eingedampft werden, wobei eine steife Gallerte entsteht, die sich beim Erwärmen mit W. nicht mehr völlig klar löst. Wird die Lsg. mit dialysiertem Eisenhydroxyd gemischt, so entstehen sofort Zinn und Eisen enthaltende Ndd. (MCh. **10**. 283—94. [4/4.*].) BODLÄNDER.

Theodor Wilm, *Über das Chloradditionsprodukt vom Kaliumplatincyanür.* Die **88**. 825 beschriebene Verb. bildet mit NH_3 zunächst ein Zwischenprod., $KCy.PtCy_2.NH_3$, tetraëdrische Krystalle, dann bei höherer Temperatur die Verbindung $PtCy_4.2NH_3$, rhombische mkr. Platten. Die Ausbeute ist gering, etwas gröfser bei Anwendung des Perchlorides, $2KCy.PtCy_2.Cl_2$. Doch kann daraus kaum geschlossen werden, dafs dem erstg. nannten Salze im Sinne HADOW's die Formel $5(2KCy.PtCy_2) + 2KCy.PtCy_2.Cl_2$, zukomme und nur das Perchlorid mit NH_3 reagiere, da auch bei letzterem die Rk. nicht ohne Bildung von Nebenprodd. verläuft. Als Formel der einfachen Chlorverb. nimmt Vf. jetzt $3(2KCy.PtCy_6 + 3H_2O)Cl + 2H_2O$ an; Bestimmung des Molekulargewichtes nach RAOULT in Eisessig ergab 152 statt 1365,1 und für das teilweise entwässerte 4225 statt 1203,1°. Neun Moleküle W. entweichen nämlich bei 100—200°, die beiden letzten noch nicht bei 250—270°. (B. **22**. 1542—46. 8/7. [22/5.] St. Petersburg. Lab. der Ingen.-Akad.) WAGNER.

M. Carey Lea, *Über allotropische Modifikationen des Silbers.* Vf. hat drei allotropische Modifikationen des Silbers dargestellt: A. Löslich, tiefrot in Lsg., matt lila, blau oder grün, wenn feucht, brillant blaugrün metallisch, wenn trocken. B. Unl. aus A. darstellbar, tief rotbraun, wenn feucht, trocken A. ähnlich. C. „Gold"silber, tief braunfarben, wenn feucht, wenn trocken, wie Gold aussehend, unl. in W. bildet dem Anscheine nach keine l. Modifikation. — Alle drei Modifikationen geben, wenn in Breiform auf Papier oder Glas gestrichen beim Trocknen einen zusammenhängenden metallglänzenden, wenn trocken geworden spiegelnden Überzug, der von A. und B. ist blaugrün, von C. vollständig goldfarben. Werden diese Spiegel mit Halogen in Berührung gebracht, am besten mit NaClO, Fe_2Cl_6 oder I in KI, so entstehen

prachtvoll metallglänzende vorwiegend blaue Farbtöne, eine Folge der Bildung der durch Entstehen eines hauchdünnen Überzuges einer Halogenverbindung bedingten Interferenzerscheinungen. (Unterschied vom gewöhnlichen Silber.) Säuren verwandeln die allotropischen Modifikationen ohne jede Gasentwickelung sofort in gewöhnliches graues Silber. Alle drei Modifikationen können äußerst leicht in feinstes Pulver verwandelt werden.

Die Modifikation A wird am besten, wie folgt, erhalten: 200 ccm einer 10%igen Lsg. von $AgNO_3$ werden in ein Becherglas gegeben und unter Umrühren mit einer Mischung von 200 ccm einer 30%ig. Lsg. von Ferrosulfat, 280 ccm einer 40%igen Lsg. von Natriumcitrat u. 50 ccm einer 10%igen Lsg. von Natriumcarbonat versetzt, wobei ein Nd., der schön lila gefärbt ist, entsteht. Derselbe kann mit den verschiedensten Salzlsgg. am besten Ammoncitrat ausgewaschen werden, nimmt aber dabei eine tiefblaue Farbe an, während er unter der Mutterlauge einige Zeit seine ursprüngliche Farbe behält. Der Körper ist in W. vollständig mit tiefroter Farbe l., verliert diese Eigenschaft aber sofort bei Zusatz einer 5—10%igen Salzlsg. Er enthält im Mittel 97,23% Ag, keinen O oder H mit Ag verbunden, wechselnde, sehr geringe Mengen (2—3%) Citronensäure und Eisenoxyd, die sicher nicht integrierende Bestandteile sind und läßt sich leicht amalgamieren.

Die Modifikation B. wird durch Behandeln der Lsg. von A. mit den verschiedensten neutralen Körpern erhalten u. zwar entweder, z. B. bei Anwendung von Alkalisulfat, -nitrat, -citrat, in löslicher Form als blauer oder blauschwarzer Nd. oder unlöslich u. dann purpurbraun bei Anwendung von Magnesium-, Kupfer-, Ferro-, Nickelsulfat u. a. Viele Substanzen, z. B. Borax, schwefelsaures Kali und Natron führen letztere in die lösl. Modifikation über. Dieselbe ist rot, manchmal gelbrot, gänzlich anders als die Lsg. von A. gefärbt. B. enthält im Mittel 97,17% Ag. — C. wird am besten, wie folgt, erhalten: In 200 ccm einer Lsg. von 10% $AgNO_3$, die mit 200 ccm einer 20%igen Lsg. von Seignettesalz und 800 ccm W. versetzt ist, wird unter Umrühren eine frischbereitete von 107 ccm einer 30%igen Lsg. von Ferrosulfat, 200 ccm einer 20%igen Lsg. von Seignettesalz und 800 ccm Wasser gegeben. Es fällt ein zuerst rötlich glänzendes, dann schwarz werdendes Pulver nieder, welches auf dem Filter braunfarben wird, durch freiwilliges Verdunsten auf Uhrgläsern zu einem sehr beständigen goldfarbenem Pulver eintrocknet, das im Mittel 97,81% Ag enthält. Bei seiner Darst. muß man beim Auswaschen auf dem Filter dasselbe stets voll W. halten, das es sonst leicht verändert wird. (Sil. **37**. 476—91. Philadelphia.) FRIEDH.

M. Carey Lea, *Über allotropische Modifikationen des Silbers.* In seiner letzten Mitteilung (s. o.) hat Verf. eine blaue, in W. mit tiefroter Farbe l. Substanz beschrieben, welche nach ihrer Reinigung sich als reines Silber erwies. Mit dieser Reinigung hatte die Substanz indeß ihre wesentlichen Eigenschaften verloren, und so bestand Unsicherheit, ob die gereinigte Substanz chemisch dieselbe war, wie das erste Prod. Es schien möglich, daß die außerordentliche Löslichkeit des Prod. in seinem ersten Zustande irgendwie in Verb. stehen konnte mit der Citronensäure, die durch Auswaschen dann entfernt wurde. Durch seine neueren Versuche weist nun Verf. nach, daß die blaue Substanz weder Citronensäure, noch Alkali (aus dem Natriumcitrat) enthielt, und man hat daher nur die Alternative: entweder ist die blaue Substanz reines Ag in l. Form, oder eine Verb. desselben mit einer ganz neutralen Substanz, welche aus der Citronensäure entstanden ist. Verf. hofft hierüber später noch Bestimmteres mitteilen zu können.

Die beiden unl. Formen von allotropischem Silber, welche Verf. als B und C beschrieben hat, zeigen oberflächliche Farbenveränderungen, wenn sie auf 100° erhitzt werden, auch durch Einw. von Licht treten ähnliche Veränderungen ein. Die Stabilität dieser Substanzen ist je nach Umständen sehr verschieden. Verf. besitzt zwei Proben von der goldgelben Substanz C, welche im Dezember 1886 unter genau den-

selben Verhältnissen dargestellt wurden. Die eine hat sich ohne sonstige Veränderung in normales weifses Silber umgewandelt, während die andere unverändert geblieben ist, und ihre tief gelbe Farbe und Goldglanz noch jetzt zeigt. Eine andere vor wenigen Monaten dargestellte Probe hat sich in Braun verwandelt. Vollständiger Abschluſs gegen Luft und Licht sind der Erhaltung günstig.

Die Zerbrechlichkeit von B u. C, u. die Leichtigkeit, mit welcher sie in feinstes Pulver verwandelt werden können, sind überraschend im Vergleich mit normalem Ag. Es ist wahrscheinlich, daſs normales, als feines Pulver gefälltes Ag beim allmählichen Trocknen zerbrechliche Klümpchen bildet, die aber doch nur Aggregationen diskontinuierlicher Materie sind. Mit allotropischem Silber ist der Fall ein anderer, die Teilchen trocknen in sichtbarem Zusammenhang mit glänzender kontinuierlicher Oberfläche, und die Zerbrechlichkeit dieser Häutchen deutet auf eine von dem gewöhnlichen Silber ganz abweichende molekulare Beschaffenheit.

Die allotropischen Modifikationen des Ag zeigen ein niederes D. als das normale Silber. Die blaue Substanz C gab 9,58 und die gelbe Substanz C 8,51. Das D von fein verteiltem Ag ist 10,62. (Sil. **38**. 47—50. Juli.) SACHSSE.

G. Neumann, *Die Halogenquecksilbersäuren.* Man erhält dieselben schnell, wenn man Halogenwasserstoffsäuren mit den entsprechenden Quecksilberhalogenen bei Zimmertemperatur sättigt und diese Lsgg. im Exsikkator über Schwefelsäure und gebranntem Kalk der Winterkälte aussetzt. Die gesättigten Lsgg. werden am raschesten durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Quecksilberhalogen mit Halogenwasserstoffsäure, Erkaltenlassen und Filtrieren durch Asbest hergestellt. Die geeignetste Temperatur scheint 0 bis —4° zu sein. Die Analysen stimmten meist auf die Formel $HgX_2.HX$, wobei X das Halogen bedeutet, nur einmal entstanden bei starker Kälte Krystalle der Cl-, bez. Br-Verb., deren Analyse auf die Formel $HgX_2.2HX$ hinwies. Wegen der groſsen Leichtigkeit, mit welcher sich diese Verbb. zers., beschränkt sich Verf. auf die Mitteilung seiner Analysenresultate mit Chloro-, Bromo- u. Jodoquecksilbersäure. (MCh. **10**. 236—41. 15/6.) SACHSSE.

Et. Brun, *Über ein dem Atacamit analoges Kupferoxybromid.* BERTHELOT hat beobachtet, daſs eine klare Lsg. von Kupferchlorür in Kupferchlorid sich an der Luft rasch trübt und einen grünlichen, wahrscheinlich mit dem Atacamit identischen Nd. abscheidet. Dieselbe Erscheinung erhält man, wenn man als Lösungsmittel für das Chlorür Chlorammonium, Chlorkalium oder Chlornatrium anwendet. Mit den beiden letzteren erhält man, wenn die Lsg. in der Wärme mit Kupferchlorür gesättigt wurde, ein krystallinisches Pulver $CuCl.3CuO.4HO$ von der Zus. des Atacamits. In entsprechender Weise erhält man eine Br-Verbb., wenn man eine Lsg. von KBr in der Wärme mit Kupferbromür sättigt. Beim Stehen an der Luft scheiden sich anscheinend quadratische Krystalle ab, welche tief grün und unl. in W., ll. in verd. Säuren und Ammoniak sind und die Zus. $CuBr.3CuO.3HO$ haben. Die Substanz verliert erst bei 210—215° alles W., wobei sich schon etwas CuBr verflüchtigt. Bei 240—250° tritt vollständige Zers. ein, und es geht dann CuBr in wss. Lsg., während CuO zurückbleibt. (Cr. **109**. 66—68. [8/7.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Über den Ursprung der Bronze und das Scepter Pepi I., Königs von Ägypten.* (An. [6.] **17**. 507—11. — C. **89**. I. 809.) ARENDT.

Organische Chemie.

Massol, *Über Bariummalonate.* Die Neutralisationswärmen sind:

$C_3H_4O_3$ (1 Äq. = 4 l) + BaO (1 Äq. = 6 l) +13,495 Cal.
$C_3H_2BaO_3$ (1 Äq. = 10 l) + BaO (1 Äq. = 6 l) +16,64 „

Man kann das saure Bariummalonat nicht durch Eindampfen von Lagg. erhalten, welche auf 1 Äq. Säure 1 Äq. Base enthalten. Es scheiden sich feine Nadeln des neutralen Salzes ab, und in den Mutterlaugen bleibt überschüssige Säure.

Das neutrale Malonat mit 4HO Krystallwasser fällt in Gestalt voluminöser Flocken, wenn man Lagg. von Malonsäure und Bariumhydrat in passenden Verhältnissen mischt. Nach einiger Zeit verwandelt sich der Nd. in eine krystallinische Masse von $C_6H_2Ba_2O_8.4HO$. Das Salz ist in k. W. wl. Beim Erwärmen auf 100° verwandelt es sich in $C_6H_2Ba_2O_8.2HO$, welches sogar bei 140° unverändert bleibt. Bei längerem Erhitzen (30—40 Stunden) auf diese Temperatur im H-Strome entsteht indes das wasserfreie Salz.

Da die Löslichkeit in W. nicht hinreichend beträchtlich ist, so l. Vf. die Hydrate in verd. Malonsäure. Es wurde als Lösungswärme für das Salz mit 4HO —3,83, u. für das Salz mit 2HO —1,92 Cal. gefunden. Zur Lsg. des wasserfreien Salzes wurde verd. Salzsäure angewandt (1 Äq. = 18 l). Es wurde im Mittel von drei Versuchen + 3,48 gefunden.

Als Bildungswärmen für das wasserfreie Salz aus fester Säure und festem Barythydrat berechnen sich:

$$C_6H_4O_8 \text{ fest} + 2BaO_2H \text{ fest} = C_6H_2Ba_2O_8 \text{ fest} + H_4O_4 \text{ fest} + 31{,}32 \text{ Cal.}$$

und für das Salz mit 4, bez. 2HO:

$$C_6H_2Ba_2O_8 \text{ fest} + 4HO \text{ fest} = C_6H_2Ba_2O_8.4HO \text{ fest} + 7{,}38 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_2Ba_2O_8 \text{ fest} + 2HO \text{ fest} = C_6H_2Ba_2O_8.2HO \text{ fest} + 6{,}90 \text{ „.}$$

(Cr. **109**. 27—29. [1/7.*].) SACHSSE.

K. Hazura und **A. Grüssner**, *Zur Kenntnis einiger nicht trocknenden Öle.* Das *Erdnufsöl* wurde bis vor kurzem als ein Gemenge der Glyceride der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ betrachtet. Dagegen ist es SCHÖN nicht gelungen Hypogäsäure im Erdnufsöle aufzufinden, und er behauptet, dafs das Erdnufsöl nur aus Arachin und Oleïn bestehe. Indes geht die Irrigkeit dieser Ansicht schon aus der von SCHÖN angegebenen Jodzahl hervor. Nach den Unterss. der Vff. entstehen bei der Oxydation alkal. Lsgg. der ungesättigten Fettsäuren des Erdnufsöles: Sativinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_2$, Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$, und wahrscheinlich Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ und demnach bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnufsöles aus Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ und wahrscheinlich Hypogäsäure, $C_{16}H_{30}O_2$. Erdnufsöle verschiedener Abstammung enthalten auch verschiedene Mengen von Hypogäsäure, so dafs es manchmal schwierig ist, dieselbe zu isolieren.

Das *Mandelöl* und *Sesamöl* können nach ihrer Jodzahl nicht allein Ölsäure enthalten, sondern müssen noch eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren enthalten, deren Jodzahl höher ist, als jene der Ölsäure. Vff. stellten daher aus beiden Ölen die flüssigen Fettsäuren dar und untersuchten deren Oxydationsprodd. durch Kaliumpermanganat. Sie bestanden aus Sativinsäure und Dioxystearinsäure. Daraus folgt, dafs Mandelöl und Sesamöl neben dem Glycerid der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, noch das Glycerid der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ enthalten. Es folgt daraus, dafs die Annahme, aus dem Mandelöle könne man die reinste Ölsäure darstellen, unrichtig ist. Weitere Unterss. müssen abgewartet werden, um zu entscheiden, aus welchen Ölen u. Fetten man reine von Linolsäure freie Ölsäure darstellen kann.

Das Olivenöl enthält nach den vorhandenen Angaben 28% Arachin und Stearin. Da Zweifel entstanden, ob denn die Menge der Glyceride der gesättigten Fettsäuren wirklich eine so bedeutende sei, bestimmten Vff. nach der Methode von OUDEMANS die Zus. der Fettsäuren ihres Olivenöls und fanden als Mittel 13 Teile von Glyceriden gesättigter Fettsäuren und 87 Teile von Glyceriden ungesättigter Fettsäuren. (MCh. **10**. 242—49. 15/6.) SACHSSE.

Rudolf Benedikt und **Karl Hazura**, *Über die Zusammensetzung der festen Fette des Tier- und Pflanzenreiches.* Das Elaïn, die Ölsäure des Handels, wird bei der Stearinkerzenfabrikation als Nebenprod. gewonnen. Sie besteht aus den flüssigen Fettsäuren der verseiften Fette. Vff. fanden, daſs sich die flüssigen Fettsäuren, die aus Pflanzenfetten gewonnen werden, von den aus reinem Tierfett gewonnenen dadurch unterscheiden, daſs sie Linolsäure enthalten. Deren Ggw. wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (**89.** I. 129) nachgewiesen, indem aus ihr Sativinsäure entsteht. Die flüssigen Fettsäuren, die aus reinem Rinder- u. Schweinefett gewonnen wurden, gaben niemals Sativinsäure, sondern nur Dioxystearinsäure. Zur Darst. reiner Ölsäure wird man daher nur tierische Fette verwenden können. Die Thatsache, daſs sich die Pflanzenfette ganz allgemein von den Fetten der Landsäugetiere durch einen Gehalt an Linolsäure unterscheiden, ist auch in physiologischer Hinsicht von Interesse. (MCh. **10.** 353—56; Wien, Technische Hochschule.) BODLÄNDER.

G. Magnanini, *Über das Aldol.* Vf. hat essigs. Phenylhydrazin auf *Aldol* in wss. Lsg. einwirken lassen, wobei ein dickes Öl ausfiel. Dies wurde in Ä. gel. u. der Verdunstrückstand über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, wobei derselbe nicht erstarrte. Das Prod. zers. sich bei der Destillation, auch wenn der Druck nur 5 mm Hg beträgt. Bei 160—180° gehen Prodd. über, welche mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat die Pyrazolinrk. geben. Diese Prodd. enthalten viel Anilin und in geringer Menge eine Substanz vom Geruch u. den Rkk. der Indole, welche durch h. konz. HCl unter Bildung eines grünen Farbstoffs zers. wird.

Bei der Einw. von Aldol auf salzsaures Hydroxylamin und Na_2CO_3 in k. wss. Lsg. während zweier Tage ergab sich eine leicht bewegliche, neutrale Fl. vom K. des Acetoxims.

Die Bestimmung des Molekulargewichts des *Paradols* in essigsaurer Lsg. nach RAOULT's Methode führte zur Formel $(C_4H_8O_2)_2$. (RAL. [4.] **5.** 1. Sem. 667—68. [5/5.*] Padua. Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

Ludwig Oelkers, *Über Oxaminsäure.* Der Harn von Tieren, welche behufs Erzeugung künstlicher Harnsteine mit Oxamäthan (Oxaminsäureäthylester) gefüttert wurden, enthält *Oxaminsäure*, welche am besten durch $CaCl_2$ als Ca-Salz abgeschieden wird. Der F. ist nicht 173°, sondern 210°, auch für die anderweit dargestellte Säure. Zur Darst. wird zweckmäſsig Oxamäthanlsg. sd. mit NH_3 versetzt, bis die Rk. alkal. bleibt. Etwas Oxamid, welches als Nebenprod. entsteht wird abfiltriert und die Säure mit HCl abgeschieden. Aus 10 g Oxamäthan werden 6 g Oxaminsäure und 1 g Oxamid gewonnen. (B. **22.** 1566—69. 8/7. [19/6.] Göttingen. Lab. d. med. Klinik.) WAGNER.

J. Ville, *Über Dioxyphosphinsäuren.* In einer früheren Mitteilung (**88.** 1504) hat Vf. gezeigt, daſs sich Benzaldehyd mit unterphosphoriger Säure verbindet. Auch andere Aldehyde zeigen diese Eigenschaft, wenn man sie mehrere Stunden im Wasserbade und im CO_2-Strome mit unterphosphoriger Säure erhitzt. *Dioxyönanthylphosphinsäure*, $(C_6H_{13}—CH.OH)_2PO.OH$, ist ein weiſser krystallisierender Körper, wl. in W., ll. in h. A., F. 160°, bei höherer Temperatur sich zers., von stark saurer Rk., bildet bestimmte Salze und wirkt auf Kupferlsg. und ammoniakalische Silberlsg. nicht reduzierend. Mit W. und MnO_2 destilliert erhält man ölige Tropfen von Önanthol, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 135° erhält man Önanthaldehyd, phosphorige Säure und etwas Phosphorsäure. Das Ba-Salz, $[(C_6H_{13}—CHOH)_2PO.O]_2Ba.3H_2O$ krystallisiert und ist in W. ll., in A. wl. Auch das Kaliumsalz und Bleisalz krystallisieren.

Ein Diacetylderivat, die *Diönanthyloxacetylphosphinsäure*, $(C_6H_{13}—CH.OC_2H_3O)_2PO.OH$, erhält man durch Einw. von Acetylchlorid auf Dioxyönanthylphosphinsäure. Die neue Verb. ist weiſslichgelb, schm. bei 94°, unl. in W., ll. in A. und Ä. und

OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

daraus durch Eindampfen krystallinisch wieder zu gewinnen. Sie verseift sich mit Kali und bildet Acetat und Dioxyönanthylphosphinat.

Dioxyisoamylphosphinsäure, $(C_5H_9—CH.OH)_2PO.OH$, weifse, in W. wl., in A. ll. Krystalle, bei 160° schm. und später sich zers. Das in W. ll., in A. wl. Ba-Salz, $[(C_5H_9—CHOH)_2PO.O]_2Ba.H_2O$ ist ebenso wie das K- und Pb-Salz krystallinisch. Die entsprechende Acetylverb. die *Diisoamyloxacetylphosphinsäure*, $(C_5H_9—CH.OC_2H_3O)_2PO.OH$, bildet einen dicken Sirup, welcher sich langsam durch W., rascher durch Alkalien verseifen läfst.

Ähnliche Verbb. wurden auch mit Cumin- u. Salicylaldehyd erhalten, von welchen namentlich die erste leicht krystallisiert. (Cr. **109**. 71—75. [8/7.*].) SACHSSE.

C. U. Zanetti, *Über die Einwirkung von Äthyljodid u. Propyljodid auf die Kaliumverbindung des Pyrrols*. Vf. hat durch Einw. von C_2H_5J auf Pyrrolkalium *N-Äthylpyrrol*, *C-Äthylpyrrol* und *C-N-Diäthylpyrrol* erhalten (vergl. auch CIAMICIAN und ZANETTI **89**. I. 536).

Das *N-Äthylpyrrol*, $C_4H_4NC_2H_5$, wurde nach der fraktionierten Destillation längere Zeit mit KOH-Lsg. gekocht, sodann nochmals destilliert, worauf es den korr. K. 129—130° unter 762 mm Druck zeigte, während BELL (B. **11**. 1810) 131° angegeben hatte. Das ebenfalls schon von BELL erhaltene *Tetrabrom-N-äthylpyrrol*, $C_4Br_4N—C_2H_5$ (F. 90° nach BELL), hatte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. den F. 83°. Es liefs sich in *Dibrommaleïnäthylimid*, $C_4Br_2O_2N—C_2H_5$, überführen, indem man es (1 Tl.) in kleinen Portionen in auf 0° abgekühlte HNO_3 vom D. 1,49 eintrug. Die Lsg. wurde in 10 Vol. W. gegossen und der Nd. aus sd. verd. A. umkrystallisiert, aus welchem der neue Körper in gelblichen Nädelchen vom F. 93—94° erschien.

Das *C-Äthylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_5)NH$ (vergl. DENNSTEDT und ZIMMERMANN B. **19**. 2189) wurde aus dem in KOH-Lsg. l. Teile des Rohproduktes aus Jodäthyl und Pyrrolkalium vom K. 150—190° mit Hilfe der Darst. seines Acetylderivates isoliert. Die Fl. wurde 10 Stdn. mit 3 Tln. essigs. Na und 10 Tln. Acetanhydrid gekocht, der Überschufs an letzterem im Vakuum abdestilliert etc. Es ergab sich schliefslich ein dickes Öl, welches in zwei Fraktionen von den KK. 210—235° und 240—255° zerlegt wurde. Die Fraktion vom niedrigeren K., welche mit Wasserdampf flüchtig war, ergab durch weitere Rektifikation das *N-Acetyl-C-äthylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_5)N—C_2H_3O$, vom K. 225—228° (vergl. DENNSTEDT und ZIMMERMANN l. c.). Die höher (240 bis 255°) sd. Fraktion lieferte durch Abkühlen mit Schnee und NaCl eine Ausscheidung des *C-Acetyl-C-äthylpyrrols*, $C_4H_3(C_2H_5)(C_2H_3O)NH$, vom F. 47° und K. 249—250° (vergl. DENNSTEDT und ZIMMERMANN l. c.). Das Filtrat von dieser Verb. gab durch längeres Kochen mit konz. KOH, Destillieren mit Wasserdampf, Ausziehen des Destillationsrückstandes mit Ä. und Verdunsten des letzteren ein in W. l., in der Kältemischung nicht erstarrendes Öl, welches leicht eine Ag-Verb., $C_4H_3(C_2H_5)(C_2H_3O)NAg$, erzeugt.

Das von CIAMICIAN u. ZANETTI (**89**. I. 536) kurz erwähnte, vermutliche Diäthylpyrrol ist nach dem Vf. das *C-N-Diäthylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_5)N—C_2H_5$. Es hat den K. 165—175°.

Die Einw. von *Jodpropyl* (48 g) auf *Pyrrolkalium* (20 g) in der Siedehitze erfolgt ganz analog wie diejenige von C_2H_5J, nur entsteht relativ viel weniger N-Propylpyrrol als in letzterem Falle N-Äthylpyrrol. Der mit KOH sich verbindende Teil des Rohproduktes enthält ein Gemisch von C-Propyl- und C-Dipropylpyrrolen. Die Trennung dieser Körper geschah wie oben. Das überschüssige C_3H_7J wurde nach dreistündigem Kochen durch Wasserdampf verjagt, das hinterbleibende Öl mit KOH-Lsg. gekocht etc.

N-Propylpyrrol, $C_4H_4N—C_3H_7$, ist eine farblose Fl. vom K. 145—146,5° unter 755,8 mm Druck. Durch Zers. der K-Verbb. der C-Propylpyrrole mit W., Destillieren

mit Dampf, Ausziehen mit Ä. und Verdunsten ergab sich ein Öl vom K. 140—220°, welches bei der Rektifikation eine Fraktion vom K. 160—180° und der Zus. eines *C-Propylpyrrols*, $C_4H_3N(C_3H_7)NH$, sowie eine zweite vom K. 180—200° lieferte, welche letztere der Analyse nach ein Gemisch eines Propylpyrrols mit einem Dipropylpyrrol war. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 566—71. [7/4.*]; Gz. **19**. 290—97. 8/6. Padua. CIAMICIAN's Laboratorium.) BORNTRÄGER.

F. Anderlini, *Über einige Derivate der α-Carbopyrrolsäure.*

I. *Nitroderivate.* Vf. hat aus dem Rohprod. der Einw. von HNO_3 auf den *Methyläther der α-Carbopyrrolsäure* außer dem schon früher von ihm (**89**. I. 744) erhaltenen Methyläther einer zweiten Nitrocarbopyrrolsäure weitere Verbb. isoliert.

Zur Isolierung des bereits von ihm beschriebenen Methyläthers der zweiten Nitrocarbopyrrolsäure wird das Rohprod. mit überschüssiger Sodalösung behandelt und mit Ä. ausgezogen, welcher letztere den *Methyläther* einer *dritten, isomeren Mononitrocarbopyrrolsäure* nicht aufnimmt. Wenn man die rückständige alkalische, wss. Lsg. mit H_2SO_4 ansäuert, mit Ä. auszieht und dessen Verdunstrückstand wiederholt aus sd. W. umkrystallisiert, so ergiebt sich der neue Methyläther in gelben Nadeln vom F. 179° und der Konstitution $(CO_2CH_3)C_4H_2(NO_2)NH$. Die Verb. ist unl. in k. W., wl. in Ä. und Bzl. Behufs der Verseifung dieses Ä. wird derselbe mit Kalilauge gekocht, die Lsg. mit verd. H_2SO_4 ausgefällt, mit Ä. ausgezogen und die Säure aus sd. W. umkrystallisiert. Diese resultiert in leicht gelben, in k. W. wl., in h. W., Ä., A. und Bzl. ll. Nadeln. Die Krystalle enthalten 1 Mol. W., beginnen bei 128° zu schm., erstarren später wieder und schm. dann erst wieder bei 160°. Die wasserfreie *Mononitrocarbopyrrolsäure*, $(CO_2H)C_4H_2(NO_2)NH$, schm. bei 161°. Diese Säure giebt die nämlichen Rkk. wie die früher vom Vf. beschriebene, ist aber von letzterer und der von CIAMICIAN und DANESI (B. **15**. 1082) beschriebenen isomeren Säure verschieden. Wahrscheinlich entsteht auch der Methyläther der letzteren Nitrocarbopyrrolsäure bei der Einw. von HNO_3 auf die α-Carbopyrrolsäure. Aus dem in Sodalösung l. Teile des Rohproduktes ließ sich auch ein kryst. *Methyläther*, $C_4H(NO_2)_2(CO_2CH_3)NH$, einer *Dinitrocarbopyrrolsäure* isolieren, welcher in W., verd. A. und Bzl. l. ist (F. 115°) u. in hellgelben Blättchen krystallisiert. Außer den hier beschriebenen Verbb. wurde noch ein öliges Prod. gewonnen, welches nicht näher untersucht worden ist.

II. *Diacetylpyrokoll (Iminanhydrid der α-Acetyl-α-carbopyrrolsäure).* Zur Darst. dieser Verb. wurde die Acetylcarbopyrrolsäure mit überschüssigem Acetanhydrid eine Stunde lang gekocht, sodann im Vakuum das überschüssige Acetanhydrid abdestilliert und der Rückstand wiederholt aus sd. W. umkrystallisiert. Es resultierten gelbe Nadeln vom F. 225°. Das Diacetylpyrokoll, $C_{10}H_4(C_2H_3O)_2N_2O_2$, ist unl. in W., l. in sd. A., Ä. und sd. Bzl. Beim Kochen mit alkoholischem KOH liefert es wieder die Acetylcarbopyrrolsäure, aus welcher es hervorgegangen ist. Seine Konstitution ist $\begin{matrix} C_4H_2(COCH_3)^{\alpha}N—CO \\ CO\text{-}N(COCH_3)^{\alpha}H_2C_4 \end{matrix}$. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 663—67. [5/5.*] Padua. Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

F. Becke, *Die Krystallformen des Traubenzuckers und optisch aktiver Substanzen im allgemeinen.* Daß die Krystalle von in Lsg. aktiven Substanzen eine mit Enantiomorphie verbundene Hemiëdrie zeigen, galt bisher als ein Erfahrungssatz. Nach der Hypothese von VANT' HOFF enthalten optisch aktive Substanzen in ihrem Molekül ein oder mehrere C-Atome, deren vier Valenzen durch verschiedene Radikale gesättigt sind. Ein solches asymmetrisches C-Atom, als Raumgebilde betrachtet, ist ein Körper ohne Axe, Centrum und Ebene der Symmetrie. Enthält das Molekül einer optisch aktiven Substanz mehrere asymmetrische C-Atome, so kann dasselbe möglicherweise Symmetrieaxen, aber keine Symmetrieebene und kein Symmetriecentrum besitzen. Kongruente Moleküle dieser Art als Bausteine eines Krystalls betrachtet, können in

irgend welcher Art immer regelmäfsig angeordnet, niemals einen Körper aufbauen, der eine Ebene oder Centrum der Symmetrie besitzt. Optisch aktive Substanzen können daher keine Krystalle bilden, die Symmetrieebenen oder einen Symmetriemittelpunkt besitzen, was dasselbe besagt, wie der eingangs erwähnte Erfahrungssatz.

Die bisherigen Unterss. über die Krystallform des Traubenzuckers liefsen die theoretisch zu erwartende Hemimorphie nicht erkennen. Eine Revision ergab, daſs sich dieselben auf das Traubenzuckerhydrat $C_6H_{12}O_6.H_2O$ bezogen. Die Krystalle dieser Substanz sind monoklin, und nach Ausbildung, Vicinalflächen, Ätzfiguren und schwerer Löslichkeit des linken (freien) Endes thatsächlich hemimorph. Die Elemente sind: $a:b:c = 1{,}7350:1:1{,}9080\ \beta = 97°\,59'$. Der wasserfreie Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, krystallisiert rhombisch hemiëdrisch, das Axenverhältnis ist $a:b:c = 0{,}704:1:0{,}335$. Beide Formen zeigen gewisse Beziehungen in dem Auftreten einer Zone mit Winkeln von nahe 60°: Hydrat $1\bar{1}0.\bar{1}\bar{1}0 = 60°\,24'$, Anhydrid $x(111).x(\bar{1}\bar{1}1) = 60°\,26'$. (MCh. 231—32. 15/6.) SACHSSE.

Ernst Lüdy, *Über einige aldehydische Kondensationsprodukte des Harnstoffs und den Nachweis des letzteren.* Bei den Versuchen, Kondensationsprodd. von Aldehyden mit Harnstoff darzustellen, welche geeignet wären, den Nachweis des letzteren in tierischen Fll. zu erleichtern, erwies sich als das geeignetste das Kondensationsprod. mit o-Nitrobenzaldehyd. Werden 2 g Harnstoff in 4 g A. gel., mit 2,89 o-Nitrobenzaldehyd versetzt und erwärmt, so scheidet sich nach dem Erkalten das Nitrobenzylidendiureid $C_9H_{11}N_5O_4$, F. 170°, aus; wl. in k. u. w. W., A und Ä. Es bildet sich sowohl bei Überschuſs von Harnstoff, als bei Überschuſs von o-Nitrobenzaldehyd, wenn man alkoh. Lsgg. beider Körper auf dem Wasserbade eindampft. Der Körper giebt für sich keine charakteristischen Rkk., spaltet sich aber bei Erwärmung mit verd. H_2SO_4 in seine Komponenten, von denen der o-Nitrobenzaldehyd mit Phenylhydrazin schon in geringsten Mengen eine orangegelbe bis rote Färbung giebt; das Auftreten der Färbung wird durch das Entstehen des Rkprod. $C_6H_5NH\,NCH\,C_6H_4NO_2$ bedingt. Um beide Rk. zum Nachweis des Harnstoffs nutzbar zu machen, wird die zu untersuchende Fl. bis zur Sirupdicke eingedampft und mit A. extrahiert. Der alkoh. Auszug wird mit alkoh. Lsg. des Aldehyds versetzt, zur Trockene eingedampft und der Rückstand wird mit A. ausgekocht; dabei geht neben Kreatinin, Farbstoffen, Fettsäuren etc. auch der im Überschuſs zugesetzte Aldehyd in Lsg., während das Kondensationsprod. dadurch nicht zerlegt und nur in geringen Mengen gel. wird. Man behandelt so lange mit A., als derselbe noch eine Rk. mit Phenylhydrazin giebt, dann kocht man den Rückstand mit 10%iger H_2SO_4 und einer verd. Lsg. von Phenylhydrazin. Bei Ggw. von Harnstoff tritt sogleich Rötung auf. Mit Hilfe dieser Rk. ist es möglich, Harnstoff in Mengen von 1 mg und weniger sicher nachzuweisen. — Ein anderes Kondensationsprod. von Harnstoff und o-Nitrobenzaldehyd entsteht, wenn man die alkoh. Lsg. beider Körper bei Ggw. von konz. H_2SO_4 erwärmt; es hat die Zus. $C_{19}H_{22}N_4O_7$, schm. bei 170° ist unl. in k. und w. W., A. und Ä. Das Mol. der Verb. enthält A., u. die Konstitution ist wahrscheinlich $(NO_2C_6H_4CH:N)_2CO + 2C_2H_6O$. Dieser Körper entsteht aber nur bei Überschuſs von Harnstoff und ist bei Anwesenheit von zu viel H_2SO_4 leicht zersetzbar; aus diesem Grunde eignet er sich nicht für den Nachweis von Harnstoff. (MCh. **10**. 295—316; Bern, Labor. von NENCKI [11/5.*].) BODLÄNDER.

F. Emich, *Über die Amide der Kohlensäure.* Amide der Kohlensäure nennt Vf. alle direkt oder indirekt aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehenden Körper (vgl. **88**. 1094 u. 1352). Alle Amide der Kohlensäure bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Cyanat; in einigen Fällen erfolgt diese Umwandlung schon durch die Einw. alkoh. Kalilauge von 100°; so bei Karbaminsäure, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Biuret, Dicyandiamidin, Biguamid, Dicyandiamid und Amidodicyansäure. Alle Amide der Kohlensäure liefern beim Glühen mit Ätzkalk

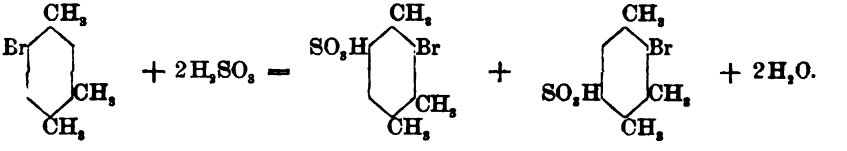
Cyamid. Auch viele Abkömmlinge von ihnen, wie Phenylharnstoff, Athylbiguamid, Parabansäure, Harnsäure u. s. w. zeigen ein ähnliches Verhalten. Diese Rk. kann bei der qualitativen Prüfung organischer Körper Anwendung finden. Beim Erhitzen verkohlen die Amide der Kohlensäure nicht, sondern geben als Hauptprodd. neben CO_2 und NH_3 nur Cyansäure und Mellon. (MCh. **10**. 321—52; Graz, techn. Hochschule [9/5.*].) BODLÄNDER.

Wilhelm Traube, *Über einige Derivate der Allophansäure.* Vf. hat einige Derivate der *Allophansäure*, $CO<\begin{matrix}NH_2\\NH.COOH\end{matrix}$ dargestellt, indem er Cyansäuredampf in Lsgg. hydroxylhaltiger Substanzen *(Benzylalkohol, Milchsäureäther, Glykolsäureäther, Weinsäureäther, Resorcin)* leitete und so an Stelle des Hydroxylwasserstoffes Allophanyl einführte, z. B. $2CONH + C_6H_5.CH_2OH = NH_2.CO.NH.CO.OCH_2.C_6H_5$. *Benzylallophanat*, $C_9H_{10}O_3N$, Nadeln aus h. W., F. 183°, wl. in Ä., Bzl., k. W. und A., leichter in sd. A. und W., mit NH_3 entsteht bei 100° Biuret, mit Benzylalkohol bei 110° Benzylurethan. Dieses verbindet sich mit Phenylcyanat im Rohr bei 150° zu *Phenylallophansäurebenzyläther:*

$$NH_2.COOC_7H_7 + CONC_6H_5 = (C_6H_5)NH.CO.NH.COOC_7H_7,$$

F. 158°, wl. in k. W., etwas leichter in h. W., in A. u. A. *Allophanylmilchsäureäther*, $C_7H_{10}O_5N_2$, Nadeln aus h. W. oder h. A., F. 170°, ll. in h. W. und h. A., kl. in Ä. und Bzl., mit NH_3 entsteht Biuret, wodurch die Allophanylgruppe nachgewiesen wird; *Allophanylmilchsäure*, $C_5H_6O_5N_2$, entsteht aus dem vorigen durch kons. HCl auf dem Wasserbade, mkr. Nädelchen, F. 190° unt. Zers., wl. in k. W., sll. in h. W. und h. A., kl. in Ä. und Bzl., $C_5H_7O_5N_2Ag$, weifser Nd., $C_5H_6N_2O_5Pb$, kryst. Nd.; *Amyläther*, $C_5H_7N_2O_5.C_5H_{11}$, aus Säure, Amyl-A. und HCl-Gas. *Allophanylglykolsäureäther*, $C_7H_{10}O_5N_2$, Blättchen oder Nadeln aus sd. W. oder sd. A., F. 144°, wl. in Ä., Bzl., k. W. und k. A., HCl liefert leicht *Allophanylglykolsäure*, F. 192° unter Zers., $C_4O_5H_5N_2Ag$, kryst. Nd., $C_4H_4O_5N_2Cu$, swl. hellgrünes Pulver. *Allophanylweinsäurediäthyläther*, $C_{10}H_{16}O_8N_2$, F. 188°, Kryst. aus h. A. oder h. W., wl. in Ä. und Bzl., die freie Säure ist ein Sirup, $C_{10}H_{14}O_8N_2Ag_2$, weifser Nd. *Resorcinallophanat*, $C_8H_8O_4N_2$, wl. in Ä., k. A. und k. W., l. in h. W. und h. A., nicht beständig in der Hitze. (B. **22**. 1572—79. 8/7. [21/6.] Berlin. Univ.-Lab.) WAGNER.

Oscar Jacobsen, *Über die Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols durch Schwefelsäure.* Durch H_2SO_4 wird s-Brom-ψ-cumol in das flüssige isomere umgewandelt (**88**. 1504), während man nach Analogie der Vorgänge beim Durol auch Tibrom-ψ-cumol und ψ-Cumolsulfonsäure hätte erwarten müssen. Nähere Untersuchung ergab, dafs beide Sulfonsäuren des benachbarten flüssigen Brom-ψ-cumols gebildet werden, und zwar in ungefähr gleicher Menge; jedenfalls nur als Nebenprod. entstehen kleine Mengen Tribrom-ψ-cumol. Die Rk. verläuft nach der Formel:



Brom-ψ-cumolsulfosäure, $C_6H(CH_3)_3^{1.3.4}Br^2(SO_3H)^6$ (**88**. 1504) $C_9H_{10}Br.SO_3Na + H_2O$, ll. in h. W., zwl. in k. W., Blättchen aus verd., Nadeln oder Prismen aus kons. Lsg., swl. in A. und NaOH; $C_9H_{10}Br.SO_3K + H_2O$, rhombische oder sechseckige Blätter, wl. in k. W., swl. in verd. KHO; $C_9H_{10}Br.SO_3NH_4$, sechseckige Blätter, wl. in k. W.; $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ca + 3H_2O$, swl. in k., l. in h. W., Prismen aus h. W.; $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ba$, Nadeln aus h. W., wl. auch in sd. W., wasserfrei; $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2$

$Mg + 2H_2O$, rhomb. oder sechsseitige Täfelchen, wl. in W., $C_9H_{10}BrSO_3NH_2$, Nadeln aus A., F. 185°, zwl. in k., sll. in h. A., swl. in W., ll. in verd. NaOH. *Brom-ψ-cumolsulfonsäure*, $C_6H(CH_3)_3^{1.3.4}Br^2(SO_3H)^5$, bildet zumeist etwas leichter lösliche Salze, $C_9H_{10}Br.SO_3Na + H_2O$, Prismen aus A. oder W., $C_9H_{10}Br.SO_3K + H_2O$, rhombische Blättchen, l. in k. W., swl. in verd. KHO; $(C_9H_{10}BrSO_3)_2Ca + 3H_2O$, wl. in k. W., Prismen aus h. W. $(C_9H_{10}BrSO_3)_2Ba$, rhombische Tafeln aus h. W., $(C_9H_{10}BrSO_3)_2Mg + 4H_2O$, Nadeln aus h. W., $C_6H(CH_3)_3Br.SO_2NH_2$, F. 194,5°. (B. **22**. 1580—86. 8/7. [22/6.] Rostock, Univ.-Lab.) WAGNER.

Camillo Kürzel, *Über das Verhalten des symetrischen Jod-ψ-cumols gegen Schwefelsäure.* Um festzustellen, ob die Natur des Halogens auf die im vor. Ref. beschriebene Umlagerung von Einfluſs ist, wurde *Jod-ψ-cumol*, $C_6H_2(CH_3)_3^{1.3.4}J^6$ (F. 37°) mit H_2SO_4 behandelt. Erhalten wurde ψ-Cumolsulfonsäure und Jod-ψ-cumolsulfonsäure, ferner zwei Dijod-ψ-cumole. Ob die Jodcumolsulfosäure sich vom ursprünglichen Jodcumol ableitet, konnte nicht festgestellt werden, also auch nicht, ob die Rk. zum Teil wie beim Bromcumol verlief. In diesem Falle würde der Sulfonsäure ein umgelagertes Jodcumol zu Grunde liegen. Jedenfalls verläuft die Rk. zum Teil wie beim Durol, d. h. es findet eine Differenzierung zur nächst niederen und nächst höheren substituierten Verb. statt.

Dijod-ψ-cumol, $C_6H(CH_3)_3J_2$, rhomb. Tafeln aus h. A., F. 73°, das isomere scheint flüssig zu sein. *Jod-ψ-cumolsulfosäure*, $C_6HJ(CH_3)_3SO_3H$, Schuppen, zll. in W., wl. in verd. H_2SO_4, $[C_6HJ(CH_3)_3SO_3]Ba$, Nadeln aus viel h. W., $C_6HJ(CH_3)_3SO_3Na + H_2O$, Blättchen, wl. in h. W. (B. **22**. 1586—88. 8/7. [22/6.] Rostock. Univ.-Lab.) WG.

Barbier u. L. Roux, *Versuche zur Darstellung der Verbindung $C_6H_2(CH_3)_4^{1.3.4.5}$.* Vff. lieſsen Jodmethyl bei Ggw. von Chloraluminium auf Mesitylen (1.3.5) einwirken. Nach Vollendung der Rk. wird das Prod. der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man zwischen 190—200° eine flüchtige Verb. erhält. Beim Abkühlen derselben erhält man aber eine beträchtliche Menge eines festen und bei 79° schm. Körpers, welcher alle Eigenschaften des *Durols* (1.2.4.5) besitzt. Seine Menge ist um so gröſser, je mehr man Chloraluminium anwendet. Die Entstehung von Durol (1.2.4.5) aus Mesitylen (1.3.5) ist bedingt durch eine molekulare Umlagerung, welche man unter dem Einflusse von Chloraluminium häufig eintreten sieht. (BPar. [3.] **2**. 4. [14/6.*] 5/7.) SACHSSE.

G. Mazzara und **E. Vighi**, *Über den Amidobromthymoläthyläther und den o-Bromthymoläthyläther. Amidobromthymoläthyläther*, $C_6H(CH_3)^1Br^2(OC_2H_5)^3(C_3H_7)^4(NH_2)^5$, wurde durch schwaches Erwärmen von Nitrobromthymoläthyläther (10 g) mit konz. HCl und Sn, Behandeln des Prod. mit h. Sodalsg., Ausziehen mit Ä. und Verdunsten dieser Lsg. als ein rotes, sehr dickflüssiges, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl gewonnen. Sein *Chlorhydrat* krystallisiert aus HCl-haltigem A. in kleinen, farblosen Prismen vom F. 200—201°.

o-Bromthymoläthyläther, $C_6H_2(CH_3)^1Br^2(OC_2H_5)^3(C_3H_7)^4$, wurde durch leichtes Erwärmen der obigen Amidoverb. (5 g) mit A. (etwa 50 ccm), der zuvor mit Äthylnitrit gesättigt worden war, späteres Verjagen des A. und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf als ein gelbliches, angenehm riechendes Öl gewonnen. (Gz. **19**. 335 bis 336. 8/6. [Mai.] Parma. Chem. Institut.) BORNTRÄGER.

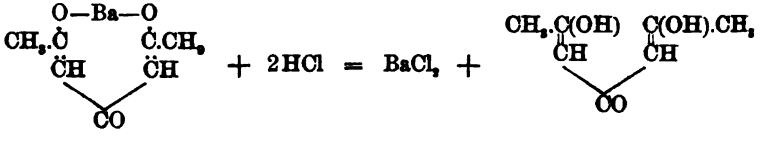
Ira Remsen und **A. R. L. Dohme**, *Über o-Sulfobenzoësäure und einige ihrer Derivate.* Die Säure wird am besten aus dem käuflichen Saccharin gewonnen; dasselbe besteht aus Benzoësäuresulfinid und p-Sulfaminbenzoësäure in nahezu gleichen Teilen. Beim Kochen mit HCl bleibt letztere Verb. unverändert, das Sulfinid wird in das saure Ammonsalz der o-Sulfubenzoësäure übergeführt, welches in W. ll. ist und dadurch von der wl. p-Sulfaminbenzoësäure getrennt werden kann. Man trocknet, behandelt mit der doppelten Menge PCl_5, wobei sich das Chlorid als schweres, gelbes

in k. W. unl. Öl ausscheidet. Man kocht zu dessen Zers. mit W. und erhält die reine Säure durch Eindampfen der Lsg. Farblose, zuweilen zolllange rhombische Krystalle; eine genaue Messung war nicht möglich, deutliche Spaltbarkeit nach $\infty P\breve{\infty}$; stark hygroskopisch, ll. in h. und in k. W., unl. in Ä; Zus. $C_6H_4CO_2HSO_2H + 4H_2O$; F. 68—69°, F. der wasserfreien Säure 130°. Erwärmt man die krystallisierte Säure längere Zeit auf 130°, so entsteht ein aus langen dünnen, weifsen Nadeln bestehendes Sublimat, welches aber nicht die wasserfreie Säure, sondern die Säure mit zwei Wasser ist. Erwärmt man die längere Zeit bei 125° getrocknete Säure mit P_2O_5 auf 130°, so entsteht ein Sublimat aus glänzenden durchsichtigen Nadeln und Tafeln von häufig sehr grofser Länge, F. 130°. Die Krystalle werden an der Luft schnell trübe. Sie haben die Zus. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\rangle O$, sind also das Anhydrid der Säure; die an der Luft trübe gewordene Substanz ist die wasserfreie Säure $C_6H_4CO_2HSO_2H$. Von den Salzen hat das neutrale Bariumsalz zwei W., krystallisiert rhombisch (0,5106 : 1 : 0,6416); das saure Bariumsalz krystallisirt mit $4^1/_2$ Molekülen W. in dünnen, weifsen Nadeln. Das neutrale Calciumsalz hat 5 W. und bildet monokline, nicht meßbare Säulen; das saure Calciumsalz hat 6 W. und bildet kurze farblose monokline Tafeln. Das neutrale und das saure Ammonsalz sind wasserfrei. Das erstere krystallisiert in kurzen, dicken, rhombischen Tafeln (0,8904 : 1 : 0,7125). Das neutrale Kalisalz hat 2 W. das saure ist wasserfrei. Das neutrale Silbersalz ist wasserfrei, das Silberammonsalz $C_6H_4CO_2AgSO_2NH_4$ ist ebenfalls wasserfrei und bildet schöne farblose monokline Säulen ($a : b : c = 0{,}67288 : 1 : x$; β 128° 27′). Das neutrale Kupfersalz hat $3^1/_2$ W., das neutrale Magnesiumsalz ist sehr hygroskopisch, der Wassergehalt konnte nicht genau festgestellt werden. Das bei Behandlung des sauern Ammonsalzes mit PCl_5 entstehende Chlorid $C_6H_4COClSO_2Cl$ bildet rhombische Krystalle und schm. bei 73°. Wird es in k. A. gel., so entsteht die Verb. $C_6H_4CO_2C_2H_5SO_2Cl$. Wird die Lsg. in A. aber gekocht, so entsteht die Verb. $C_6H_4CO_2RSO_2H$. Das analoge Verhalten zeigt sich bei Behandlung mit Methylalkohol. Methyläthyl-, Äthylmethyl-, Dimethyl- und Diäthyläther wurden durch Behandlung der Silbersalze, der sauren Ä. mit Jodalkylen dargestellt. Beim Kochen mit A. oder mit W. wird in allen vier Verbb. das mit der Sulfogruppe verbundene Alkyl abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt.

Die bei Einw. von PCl_5 u. Methylalkohol auf Benzoësäuresulfinid von Bracket (**88**. 180) erhaltene Verb. hat nicht die ihr von diesem zugeschriebene Struktur $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OCH_3)_2\\SO_2\end{matrix}\rangle NH$, sondern ist ein Methyl-o-sulfaminbenzoat $C_6H_4CO_2CH_3SO_2NH_2$; es wurden die analogen Äthyl- und Propylverbb. dargestellt. Ein Anilid der o-Sulfaminbenzoësäure $C_6H_4.CONHC_6H_5.SO_2NH_2$ wurde durch Erhitzen von Benzoësulfinid oder Methyl-o-sulfaminbenzoat mit Anilin dargestellt, F. 189°; das entsprechende o-Toluid hat F. 193°, das p-Toluid 202°.

Wird PCl_5 mit Benzoësulfinid auf 160° im geschlossenen Rohr erhitzt, so entsteht das von Henry (B. **2**. 493) dargestellte o-Chlorbenzonitril. Dasselbe geht bei Erhitzen mit verd. Salzsäure in o-Chlorbenzoësäure über. (AmCh. **11**. 332—48.) Bodl.

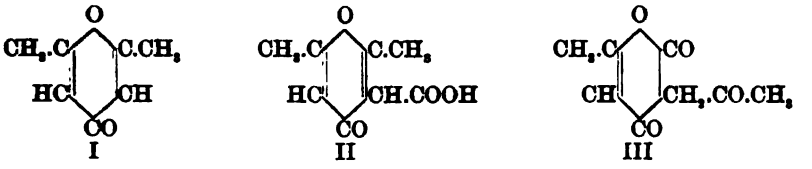
Franz Feist, *Zur Kenntnis der Dehydracetsäure.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Vf. hat aus *Dehydracetsäure* durch Säuren, am besten durch JH, bei höherer Temperatur Dimethylpyron (I) erhalten, dessen Ba-Salz durch HCl nach:



$+ 2HCl = BaCl_2 +$

reagiert.

n Diacetylaceton überzugehen scheint. Letzteres bildet in der Hitze unter Wasserbspaltung Dimethylpyron zurück. Später mitzuteilende Beobachtungen lassen tatt HANTZSCH's Formel (II) für Dehydracetsäure:



I II III

lie durch III dargestellte Formel wahrscheinlicher erscheinen. Diese würde auch ler von OSTWALD ermittelten Leitfähigkeit (89. I. 662) besser entsprechen.

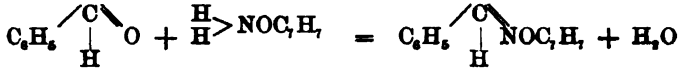
Dimethylpyron, Nadeln durch Sublimation, F. 132°, K_{719}. 248—249°, all. in W. (B. **22**. 1570—71. 8/7. [15/6.] Zürich. Anal.-chem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Ernst Beckmann, *Zur Isomerie der Benzaldoxime III.* (vgl. **89**. I. 538). Den entscheidenden Beweis für die Verschiedenheit der Benzaldoxime führt Vf. durch die Spaltung der aus ihnen entstehenden Benzylhydroxylamine. Die α-Verb., aus dem α-Benzaldoximbenzyläther, giebt mit JH Ammoniak und Benzyljodid (K. 24,1, nicht 241° wie H. II. 55), die β-Verb. aber Benzylamin:

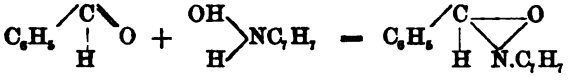
$$N\begin{matrix}H\\OC_7H_7\end{matrix} + 4HJ = NH_2.HJ + C_7H_7J + H_2O + J_2$$

$$N\begin{matrix}C_7H_7\\H\\OH\end{matrix} + 3HJ = N\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}.HJ + H_2O + J_2.$$

Unter Zugrundelegung der hierdurch für die Benzylhydroxylamine erwiesenen Strukturformeln erfolgt deren Vereinigung mit Benzaldehyd zu isomeren Benzaldoximen nach:



und



Wie die Benzylhydroxylamine verhalten sich auch die Benzaldoximbenzyläther gegen JH, als Zwischenprodd. dürften eben die Benzylhydroxylamine anzunehmen sein. Bei der Alkylierung der Aldoxime finden leicht Umlagerungen statt. Zur Abscheidung von so gebildeter β-Verb. aus α-Äthern wird Behandeln mit Ä. empfohlen, derselbe löst nur die Chlorhydrate der α-Ester. (B. **22**. 1531—36. 24/6. [14/6. Leipzig. OSTWALD's Labor.) WAGNER.

J. Mauthner und **W. Suida**, *Über die Gewinnung von Indol aus Phenylglykokoll.* In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit (**86**. 674) haben Vff. die Ergebnisse von Verss. mitgeteilt, welche den Zweck hatten, zu einer bequemen Methode der Darstellung von Indol zu führen. Schon damals wurde gefunden, daſs sich durch Destillation mit Zinkstaub aus Phenylglykokoll, seinem Ester und Amid Spuren, aus seinem Anilid, sowie aus α-Tolylglykokoll etwas reichlichere Mengen eines Körpers gewinnen lassen, der die Rk. des Indols zeigt. In der Erwartung, es werde leichter zur Bildung des Pyrrolringes kommen, wenn an die Stelle der Carboxylgruppe im Phenylglykokoll eine Aldehydgruppe gesetzt werden kann, stellten Vff. eine Kalkverb. des Phenylglykokolls dar, in der Absicht, diese mit ameisensaurem Kalk der trocknen Destillation zu unterwerfen, wobei nach der Gleichung:

$$(C_8H_8NO_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2CO_3Ca + 2H_2O + 2C_8H_7N$$

Indol entstehen kann. Das Phenylglykokollcalcium läfst sich leicht aus den Komponenten darstellen und stellt eine ziemlich beständige Verb. mit zwei Molekülen Krystallwasser dar. Ein gleiches Verhalten zeigt auch, wie Vff. beiläufig bemerken, das Kalksalz des α-Naphtylglykokolls.

Zur Gewinnung des Indols wurde das Phenylglycincalcium mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumformiat innig gemengt und destilliert. Aus dem Destillate läfst sich zunächst ein Rohindol gewinnen, aus welchem durch Pikrinsäure nahezu reines Indolpikrat erhalten wird. Die Reinigung mit Pikrinsäure konnte nicht umgangen werden, weil neben dem Indol noch eine zweite Substanz vorkommt, mit deren Unters. Vff. noch beschäftigt sind. Die Ausbeute an Indol entspricht 5,3% der theoretischen Menge. Unterwirft man Phenylglycincalcium für sich allein der trocknen Destillation, so bildet sich ebenfalls Indol, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Ein gröfserer als der oben angegebene Zusatz von Calciumformiat erhöht nicht nur nicht die Ausbeute, sondern erschwert nur den Vorgang der Destillation. (MCh. **10**. 250—54. 15/6.) SACHSSE.

Haller, *Über ein neues Campherderivat.* Vf. hat gezeigt, dafs der Cyancampher sich mit Alkalimetallen verbinden kann, um Derivate von der Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CMCN\\|\\CO\end{matrix}$ zu geben. In der Absicht, für M Alkoholradikale einzuführen, wurde Cyancampher mit Natriumalkoholat und Jodalkyl behandelt:

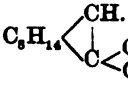
$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CNaCN\\|\\CO\end{matrix} + RJ = NaJ + C_8H_{14}<\begin{matrix}CRCN\\|\\CO\end{matrix}.$$

Es wurde nach einander Methyl-, Äthyl- und Propyljodid angewandt, wobei sehr häufig dasselbe, der Formel $C_{10}H_{16}CNO_2C_2H_5$ entsprechende Prod. erhalten wurde. Die Bild. desselben läfst sich nur erklären, wenn man eine direkte Verb. des A. mit dem Cyancampher annimmt, wie z. B. mit dem Chloral.

Diese Verb. erfolgt nicht direkt durch Erhitzen von Cyancampher mit absolutem A., wohl aber, wenn man durch Zusatz von etwas Na die Bild. von Alkoholat veranlafst. Die Verb. $C_{10}H_{16}CNO_2C_2H_5$ bildet rhombische, bei 57—58° schm. Krystalle, die in W. und alkal. Fl. unl., wl. in PAe., l. in A. und Ä. sind. Das α_D in alkoh. Lsg. (1 Mol. = 1 l) ist +57,7°. Die Verb. ist ohne Einw. auf Eisenchlorid und reduziert weder BARRESWILL'sche Fl., noch ammoniakalische Ag-Lsg. Sie bildet sich auch bei Einw. von Na-Amalgam auf eine alkoh. Lsg. von Cyancampher.

Eine Verb., $C_{10}H_{16}CNO_2CH_3$, bildet sich unter denselben Umständen und hat dieselben allgemeinen Eigenschaften. F. 76—77°. Dasselbe ist der Fall mit der Verb. $C_{10}H_{16}CNO_2C_3H_7$, nur dafs diese selbst bei starker Kälte flüssig bleibt.

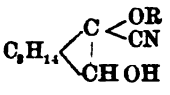
Über die Konstitution dieser Verbb. kann man mehrere Hypothesen machen. Giebt man dem Cyancampher die oben angeführte Formel, so läfst sich fragen, ob das negative Cyan nicht auf die CO-Gruppe eine ähnliche Wirkung hat, wie die CCl_3-Gruppe des Chlorals auf die Aldehydgruppe CHO, welche sich in der Eigenschaft des Chlorals ausdrückt, sich mit A. zu verbinden, um $CCl_3CH<\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$ zu



geben. In diesem Falle würden die fraglichen Verbb. die nebenstehende Formel besitzen. Dieselbe ist indessen zu verwerfen, denn die Verb. $C_{10}H_{16}CNO_2C_2H_5$ reagiert nicht auf Acetylchlorid und giebt kein Benzylderivat, wenn man sie mit Benzylchlorid und Na-Alkoholat erhitzt.

Nimmt man für den Cyancampher die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CN\\\|\\C.OH\end{matrix}$ an, so kann das

Natriumalkoholat einwirken, wie es auf die Fumar- und Maleïnsäureäther wirkt. In diesem Falle würden die fraglichen Verbb. die nebenstehende allgemeine Formel haben, welche indessen durch die Unfähigkeit derselben, Äther zu geben, ausgeschlossen ist.



Es bleibt nun noch eine dritte Hypothese. Das Na-Alkokolat bewirkt einen Bruch der doppelten Bindung, welche die letzte Formel für den Cyancampher hat. In diesem Falle würde der entstehende Körper das Mononitril der Hydroxycamphocarbonsäure sein, welche Vf. in früheren Mitteilungen beschrieben hat. Die Rk. würde dann folgende sein:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CN\\ \|\\ C.OH\end{matrix} + C_2H_5.OH = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CN\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}.$$

Weitere Verss. sollen lehren, ob diese Anschauung richtig ist. Auch hat Vf. die Untersa. über die Einw. des Na-Alkoholates auf eine Anzahl von Körpern von Ketonfunktion begonnen. (Cr. **109**. 68—71. [8/7.*].) SACHSSE.

A. Haller, *Über Acetate und Benzoate des Camphols, und eine Darstellungsmethode des reinen Rechtsborneols, identisch mit dem Borneol aus Dryobalanops.* Der Essigäther des Borneols, welches man durch Hydrogenation des Rechtscamphers erhält, ist zwar verschieden untersucht, aber noch niemals rein dargestellt worden. Verf. hat daher die Unters. aufgenommen, wobei er von dem reinen und von Isomeren freien Rechts- und Linkscamphol ausging. Diese Camphole hatten eine Rotation von +37,33, bez. —37,33°. Die Ätherifikation wurde entweder durch Erhitzen des Borneols mit überschüssiger krystallisierender Essigsäure drei Tage lang auf 200°, oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° ausgeführt. Der Ä. sd. bei 225—226° und bleibt leicht überschmolzen. Mischt man gleiche Teile Rechts- und Linksacetat, so erhält man das optisch inaktive Acetat, welches selbst bei —17° unkrystallinisch bleibt. Die FF. dieser Acetate, einerlei ob mit Essigsäure oder Anhydrid erhalten, liegen genau bei 24°. Die α_D (1 Mol. = 1 l) sind ebenfalls fast identisch, wie die folgenden Zahlen zeigen, von denen sich die ersten auf Präparate durch Essigsäure, die zweiten auf Präparate, durch Anhydrid erhalten, beziehen:

Rechtsacetat	+44,97°	+44,38°
Linksacetat	—44,02	—44,45

Nach den Unterss. von MONTGOLFIER und des Vf.'s erhält man durch Hydrogenation des Camphers immer ein Gemenge von zwei isomeren Borneolen, welches aus beständigem Rechtsborneol und unbeständigem Linksborneol besteht. Man kann dieses Gemenge in einen reinen rechtsdrehenden Körper durch Behandlung mit Stearinsäure bei 275° umwandeln, wie MONTGOLFIER gezeigt hat, indes ist das Verfahren umständlich. Vorteilhafter ist es, den Essigäther darzustellen und denselben auf einige Grade über 0° abzukühlen. Bringt man dann in die Fl. einen Krystall von reinem Rechtsacetat, so entstehen Krystalle. Diese werden gesammelt und von Neuem so behandelt. Die Krystalle werden schließlich zwischen Papier abgepreßt und aus PAe. umkrystallisiert. Ein nach der Methode von BAUBIGNY erhaltenes Borneol, mit $\alpha_D = +10°$, gab ein bei 24° schm. Acetat mit $\alpha_D = +44{,}58°$, genau das des Acetats des Rechtsborneols. Verseift lieferte dieser Ä. das Borneol $\alpha_D = +37{,}63°$, identisch mit dem Borneol aus Dryobalanops.

Auch zur Darstellung der Rechts- und Linksbenzoate des Borneols ging Vf. von reinen Borneolen aus, welche mit Benzoylchlorid erhitzt wurden. Man erhält ein farbloses Öl von angenehmem Geruch, welches nach längerem Stehen in der Winterkälte krystallinisch wird. Der F. und das α_D für das Rechts-, Links- und inaktive Benzoat sind die folgenden:

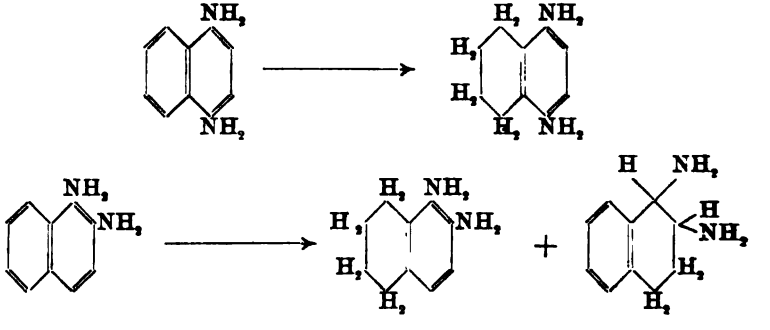
Rechtsbenzoat	25,50	+43,92
Linksbenzoat	25,50	—44,18
Inact. Benzoat	20,00	0

Um sich zu vergewissern, daſs das Rotationsvermögen des Borneols während der Ätherifikation sich nicht geändert hatte, wurde ein Teil des Linksbenzoats verseift und das Camphol isoliert. Nach Reinigung zeigte dasselbe $\alpha_D = -37{,}77°$, identisch mit dem ursprünglichen Prod. (Cr. **109**. 29—31. [1/7.*].) SACHSSE.

E. Paternò, *Über die Lapachosäure und ihre Derivate.* Mit Rücksicht auf die Mitteilung von GREENE und HOOKER (**89**. II. 187), in welcher diese Verfasser darthaten, daſs der *Farbstoff des Holzes von Bethabarra* mit der *Lapachosäure* identisch ist, u. ferner bemerkten, daſs einige Rkk. des *Lapachons* nicht der von PATERNÒ (Gz. **2**. 337) aufgestellten Konstitutionsformel der Verbindung entsprechen, bemerkt PATERNÒ, daſs er damals nur vorläufig seine Ansichten über die Konstitution dieser Verb. geäuſsert habe, sowie daſs er schon in einer mit NASINI veröffentlichten Abhandlung (Gz. **16**. 262) über das RAOULT'sche Gesetz dargethan habe, daſs das Lapachon nicht, wie er anfangs gemeint hatte, ein Polymeres der Lapachosäure ist, sondern daſs es ebenfalls die einfache Formel $C_{15}H_{14}O_3$ hat. Aufserdem hatte PATERNÒ (Gz. **19**. 3) nachgewiesen, daſs auch das Acetylderivat (F. 131—132°) der Lapachosäure einem Diacetylderivate dieser Säure, des Lapachons oder wahrscheinlich eines dritten Isomeren dieser beiden Verbb. entspricht und nicht eine komplexe Zus. hat.

Vf. hat nun zusammen mit G. MINUNNI das Studium derjenigen Derivate der Lapachosäure, über deren Konstitution er Zweifel gehegt hatte, wieder aufgenommen, — namentlich dasjenige des Lapachons, des Diacetylderivats und der schönen, in glänzenden, bronzeroten Blättchen krystallisierten Substanz. Von der Lapachosäure und vom Lapachon wurden die Oxim- und Hydrazinderivate von der Diacetylverb. das entsprechende Chinon erhalten. Aufserdem wurden dargestellt das Triacetylderivat des Reduktionsprod. der Lapachosäure, die Verb. dieser Säure mit Thiophen u. s. w. Auf Grund dieser Unterss. ist die Konstitution des Lapachons und vieler anderer Derivate der Lapachosäure völlig aufgeklärt. (Gz. **19**. 333—34. 8/6. [27/5.] Palermo. BORNTRÄGER.

Eugen Bamberger und **Will. Jay Schieffelin**, *Über Hydrierung von o- und p-Naphtylendiamin und über 2,7-Naphtylendiamin.* (*XIII. Mitteilung über hydrierte Naphtylamine*) (vgl. **89**. II. 85). Beide Diamine, o- u. p-, verhalten sich wie einfach amidierte Basen; aus p-Naphtylendiamin (α-α) entsteht nur ein aromatisches Hydroderivat, aus der o-Verb. (α-β) ein Gemenge von aromatischer und alicyklischer Hydrobase.

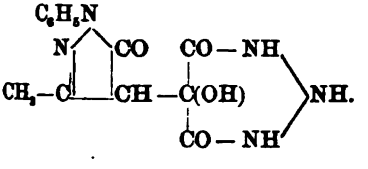


o-Naphtylendiamin wurde durch Spaltung mit Zn-Staub in sd. essigsaurer Lösung (10 : 300 50%ige Säure) aus dem Kondensationsprodukt von Diazobenzol-

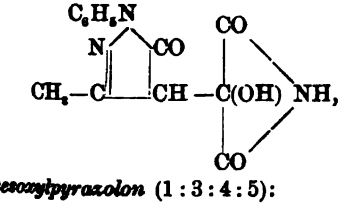
chlorid mit β-Naphtylamin erhalten, es wurden daraus dargestellt *Phenylamidonaphtylharnstoff*, $CO<^{NHC_6H_5}_{NHC_{10}H_6NH_2}$, Krystalle aus sd. A.; *Naphtylendiphenylharnstoff*, $CO<^{NH.C_{10}H_6.NH}_{NH.C_6H_5C_6H_5.NH}>CO$, kl. in A., swl. in sd. Bzl. und Ä., unl. in CS_2, entsteht neben dem vorigen aus der Base mit Phenylcyanat in gekühlter Benzollsg.; *Naphtylendiphenyldithioharnstoff*, $CS<^{NH.C_{10}H_6.NH}_{NH.C_6H_5C_6H_5.NH}>CS$, gelbe Nadeln aus A., F. 355—360° unter Zers.; *ar-Tetrahydro-o-naphtylendiamin*, flache Nadeln, F. 84°, K_{21}. 220°, ll. in h. W., A., Ä., $C_{10}H_{10}(NH_2)_2 2HCl$, Tafeln aus h. W., F. ca. 260° unter Zers., $C_{10}H_{10}(NH_2)_2, 2HNO_3$, Blätter, F. 201°, wl. in W., Diacetat, $C_{10}H_{10}(NHC_2H_3O)_2$, Nadeln aus h. W., F. 245°, sll. in Chlf. u. A., wl. in Ä., Lg. u. k. W., aus dem Chlorhydrat mit Acetanhydrid (1,5) und Naacetat (1) nach 2 St. auf dem Wasserbade. *Ac-Tetrahydro-o-naphtylendiamin*, entsteht bei Hydrierung des o-Diamins in sehr geringer Menge. *Diacetyl-p-naphtylendiamin*, $C_{18}H_6(NHC_2H_3O)_2$, Nadeln, F. 305°, *ar-Tetrahydro-p-naphtylendiamin*, sehr unbeständig, Diacetylverb. $C_{10}H_{10}(NHC_2H_3O)_2$, Nadeln aus h. W., F. 285°, swl. in k. W., wl. in sd. Chlf., Ä., sll. in sd. A. *2,7-Naphtylendiamin* ist inzwischen von M. Lange **88**. 1082 beschrieben. (B. **22**. 1374—84. 24/6. [18/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wagner.

6. Pellizari, *Alloxan u. Pyrazolbasen*. Vf. hat seine Unterss. (**89**. I. 16) über die Einw. von *Alloxan* auf *Pyrazolbasen* „in extenso" mitgeteilt. Die dabei resultierenden Verbb. sind den aus Alloxan und aromatischen Aminen entstehenden (**87**. 1288) völlig analog konstituiert.

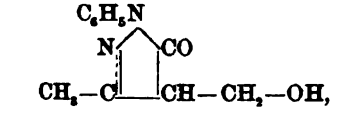
I. Derivate des Phenylmethylpyrazolons (1.3.5). Diese Verb. reagiert nicht mit Alloxan unter Bildung von *Phenylmethylpyrazolontartronylharnstoff* (1.2.5.4):



Zur Darst. des Körpers wurden 10 g Phenylmethylpyrazolin in 50 ccm W. suspendiert, bei Siedehitze 10 g Alloxan hinzugefügt u. weiter erhitzt, wobei zunächst Alles in Lsg. ging und bald darauf die neue Verbindung in weißen, wasserfreien Krystallen ausfiel. Aus sd. W. krystallisiert dieselbe mit 3 Mol. Krystallw. Sie ist zl. in h. A. u. Eisessig, swl. in Ä. und Bzl. Aus der Lsg. in w., konz. HCl krystallisiert das *Chlorhydrat*, welches durch W. zers. wird. Aus ammoniakalischer Lsg. fällt $AgNO_3$ das Ag-Salz aus. Beim Lösen der Verb. in 20%iger, k., wss. KOH entweicht NH_3 und es entsteht *Phenylmethylpyrazolontartronylimid* (1.3.5.4):

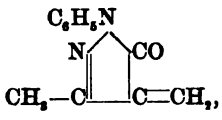


welches durch Essigsäure niedergeschlagen wird, wenig beständig ist u. daher nicht umkrystallisiert werden kann. Beim Kochen dieser Verbindung oder des Phenylmethylpyrazolontartronylharnstoffs mit 20%iger KOH entsteht *Phenylmethyl-mesoxylpyrazolon* (1:3:4:5):

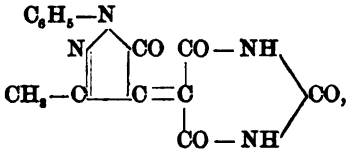


welches durch Essigsäure ausgefällt wird. Es ist unl. in W., Bzl. und Ä., l. in A. u. sd. Essigsäure, letztere zers. es aber bei längerem Kochen, wobei das Phenylmethylmethylenpyrazolon (s. u.) entsteht. Der Körper schm. nicht, sondern zers. sich bei etwa 185° unter Übergang in letzteres Prod., welches

auch unter der Einw. von Acetanhydrid entsteht. Oxydationsverss. führten nicht zu brauchbaren Resultaten. Zur Darst. des *Phenylmethylmethylenpyrazolons* (1.3.4.5):



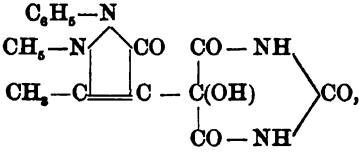
wird am besten der vorige Körper in alkohol. Lg. einige Stunden gekocht, worauf es beim Erkalten in orangegelben Nadeln vom F. 178° (unzers.) auskrystallisiert. Es ist unl. in W., ll. in A., sll. in Bzl., wl. in Ä. Gegen Säuren und Basen verhält es sich indifferent. Die Verb. entsteht auch bei raschem Erhitzen von *Paraformaldehyd* mit *Phenylmethylpyrazolon* (je 1 Mol.) auf 170—175°. Wird dagegen in wss. Fl. gearbeitet, so resultiert ein neuer Körper, der zwei Pyrazolreste enthält. *Phenylmethylpyrazolonmalonylharnstoff* (1.3.5.4):



wird beim Kochen des Phenylmethylpyrazolontartronylharnstoffs mit konz. HCl in roten Nädelchen abgeschieden. Er sera. gegen 250°, ist unl. in W., Ä. und Bzl., wl. in A., indifferent gegen Säuren, l. sich ab in Alkalien.

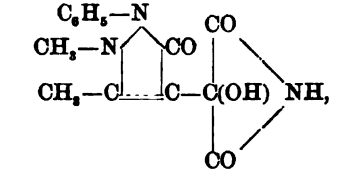
II. Derivate des Antipyrins (*Phenyldimethylpyrazolons* 1.3.4.5).

Antipyrin liefert beim Kochen mit 5 Tln. W. und Alloxan (1 Mol.) eine Abscheidung von *Antipyrintartronylharnstoff*:

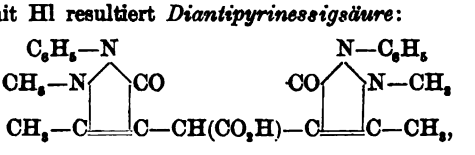


welcher in weifsen, glänzenden Kryställchen niederfällt. Die Verb. ist wl. in sd. W., sll. in Essigsäure, sll. in A., unl. in Ä. Nach BARTALINI ist das Krystallsystem das trikline a : b : c = 1,44490 : 1 : 1,15078, α = 78° 16″, β = 73° 49′ 58″ und γ = 85° 39′ 04″. Formen: 100, 010, 001, 1$\bar{1}$0, $\bar{1}$01, $\bar{2}$12 und 012. Winkel: (100) : (010) = 82° (100) : (001) = 72° 32′, (001) : (010) = 76° 49′, (100) : (1$\bar{1}$0) = 60° 11′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 73° 09′.

Die Verb. ist ll. in konz. HCl u. wird durch W. wieder gefällt. Aus der Lg. in verd. NH_3 fällt $AgNO_3$ das *Silbersalz* $C_{15}H_{13}N_4O_5Ag$. *Antipyrintartronylimid*:



wird aus der vorigen Verb. durch Lösen in 20%iger, k. Kalilauge u. Neutralisieren mit Essigsäure als weifses, krystallinisches Pulver gefällt. Es ist wl. in k. W., zll. in A., aus welchem es in weifsen Nadeln vom F. 258° (Zers.) krystallisiert. Die Verb. besitzt basische und saure Eigenschaften. Durch einstündiges Kochen derselben mit 20%iger Kalilauge und Neutralisieren der k. Fl. mit Hl resultiert *Diantipyrinessigsäure*:

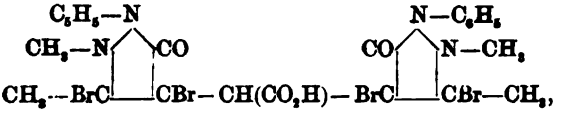


welches Verf. früher (89. I. 16) als *Formylantipyrin*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, bezeichnet hatte, in Form seines Chlorhydrats in seideglänzenden Nadeln. Dieselbe Verb. entsteht leichter durch kurzes Kochen jenes Imids mit verd. HCl. Dies Salz geht bei wiederholtem Krystallisieren aus h. W. in die freie Säure über, welche in weifsen, glänzenden, in W. kl. Krystallen resultiert. Es ist in h. A. ll. u. schm. bei 238° (Zers.).

Das *salzs. Salz* $C_{24}H_{24}N_4O_4.2HCl.2H_2O$, krystallisiert aus h. konz. HCl in seidenglänzenden Nadeln. Ein salzsäureärmeres *Chloroplatinat*, $(C_{24}H_{24}N_4O_4.HCl)_2PtCl_4$, resultiert durch Lösen jenes Chlorhydrats in A. u. Zusatz von $PtCl_4$ als braunrote

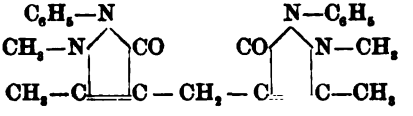
krystallinisches Pulver. Das *Sulfat*, $C_{24}H_{24}N_4O_4.H_2SO_4$, krystallisiert in langen, in h. W. wl. Nadeln. Sd. konz. HNO_3 erzeugt mit der Säure das Nitroantipyrin (F. 273°) von KNORR (**37**. 895), ebenso mit dem Antipyrintartronylharnstoff und -imid. Das *Bariumsalz*, $(C_{24}H_{23}N_4O_4)_2Ba$, der Säure bildet durchsichtige, in W. sll. zerfliefsliche Krusten.

Tetrabromdiantipyrinessigsäure,



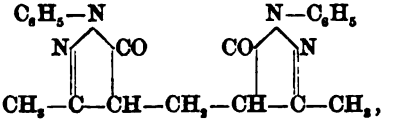
resultiert durch Lösen von Diantipyrinessigsäure in Eisessig und Zusatz von Br in Eisessiglsg. in kleinen, gelben in Essigsäure wl. Nädelchen vom F. 149—151° (Zers.), welche sich mit W. zers.

Diantipyrinacetanilid, $C_{30}H_{28}N_5O_2$, ergiebt sich durch Erhitzen der Säure mit Anilin. Es bildet weifse Nadeln vom F. 237°, ll. in A., swl. in W., Bzn, Ä., ll. in Säuren, unl. in k. Kalilauge. Heifse Kalilauge verseift es langsam. Die Mutterlauge von der Ausfällung des rohen Anilides aus alkohol. Lsg. durch Ä. enthält etwas *Methylendiantipyrin*,



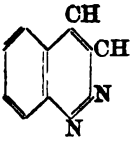
Letzteres erhält man direkt durch Erhitzen von Diantipyrinessigsäure, auf 240 bis 250° u. Umkrystallisieren des Rohprod. aus A. in weifsen, 1 Mol. W. enthaltenden Krystallen vom F. 155—165°. Die bei 130° wasserfrei gemachte Verb. zeigt den F. 179°. Der Körper ist ll. in Säuren, unl. in Alkalien, ll. in W., Bzn. und Essigsäure, unl. in W. und Ä. Krystalle aus A. zeigten nach BARTALINI monokline Formen; $a:b:c = 0{,}83328:1:0{,}80173$, $\beta = 87°\,03'\,02''$. Es wurden die Formen 001, 010, 110, 011, $\bar{2}01$, 111, $\bar{1}11$ und $\bar{2}21$ beobachtet und die Winkel: (001):(110) = 87° 44', (110):($\bar{1}$10) = 100° 28' und (001):($\bar{1}$11) = 52° 46'.

Das Methylendiantipyrin entsteht auch bei ganz kurzem Kochen von Antipyrin mit Formaldehyd und konz. HCl, und wird alsdann durch NH_3 niedergeschlagen. Durch kurzes Kochen von *Phenylmethylpyrazolon* mit einer Lsg. von Formaldehyd und konz. HCl resultiert *Methylendiphenylmethylpyrazolon:*

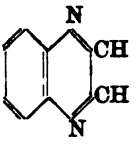


dessen *Chlorhydrat* sich beim Erkalten der Fl. in seideglänzenden, in k. W. wl., in angesäuertem W. l. Nadeln abscheidet. NH_3 fällt die freie Base als weifses, amorphes Pulver, ll. in A., Bzl. und Essigsäure. Die Verb. wurde nicht kryst. erhalten. Bei der Behandlung mit CH_3J (1 Tl.) und Methylalkohol (1 Tl.) unter Druck bei 130° giebt dieselbe obiges Methylendiantipyrin. (ACF. **9**. 273—96. Mai. [März.] Florenz. Istit. di stud. superiori.) BORNTRÄGER.

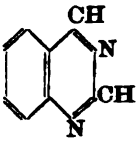
Stefan von Niementowski, *Über die Derivate des m-Toluchinaxolins und der m-Homoanthranilsäure.* Aufser den isomeren *Cinnolin-* und *Chinoxalinbasen* war noch eine dritte isomere Verb., welche in demselben Kerne zwei Stickstoffatome enthalten konnte, möglich, und sind die einfachsten Vertreter folgende:



Cinnolin.

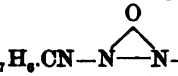


Chinoxalin.



Chinazolin.

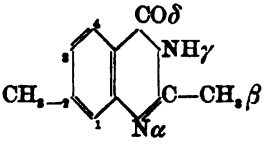
Von letzterer Verb. erhielt A. WEDDIGE und KÖRNER Derivate, ohne selbst freie Base darstellen zu können, u. es scheiterten auch die vom Vf. in dieser sicht angestellten Verss. Als Ausgangsmaterial benutzte Vf. das *o-Nitro-p-tolu* $CH_3^1.C_6H_3.NO_2^3CN^4$ (F. 101°, hellgelbe Nadeln), das nach der SANDMEYER' Methode aus m-Nitro-p-toluidin mittels Salzsäure, Natriumnitrit, Kupfersulfat Cyankalium erhalten wurde. Dasselbe wird durch Zinn und Salzsäure zu *o-Am p-tolunitril*, $CH_3^1.C_6H_3.NH_2^3CN^4$ (F. 94°, meist hexagonale gelbliche Blättchen), ziert, wobei sich bei langsamem Verlaufe der Reduktion auch etwas *o-Azoxy-p-*



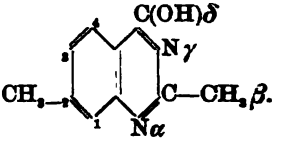
nitril, $C_7H_6.CN—N—N—CN.C_7H_6$ (F. 182°, pomeranzenrote Nädelchen) bildet. o-Amido-p-tolunitril läfst sich nicht zu o-Amido-p-tolubenzylamin reduzieren, bei der Verseifung mittels Kalihydrat als Zwischenprod. das *o-Amido-p-toluyl* $CH_3^1.C_6H_3.NH_2^3CONH_2^4$ (F. 146—147°, Blättchen, Nadeln oder Täfelchen), dag sofort reine *m-Homoanthranilsäure* (o-Amido-p-toluylsäure), $CH_3^1.C_6H_3.NH_2^2.CO$ (F. 177°, Nadeln), wenn mit Kalilauge bis zum vollständigen Verschwinden des moniakgeruches gekocht wird. Das o-Amido-p-toluylamid giebt beim Erhitzen a.

Ameisensäure das *δ-Oxy-m-toluchinazolin*, $CH_3^2.C_6H_3.C(OH)^5{:}N.CH{:}N$ (F. 237—2 wahrscheinlich durch Wasseraustritt aus dem nicht faſsbaren, intermediär gebild o-Formamido-p-toluylamid, b. mittels Essigsäureanhydrid das *β-Methyl-δ-oxy-*

toluchinazolin, $CH_3^2.C_6H_3.C(OH)^5{:}N.C(CH_3){:}N^6$ (F. 255°, Nadeln), welchem nach Arbeiten von WEDDIGE folgende Konstitution zukommt:



oder



Die Homoanthranilsäure zeichnet sich durch groſse Kondensationsfähigkeit und liefert a. beim Erhitzen mit krystallisierter Ameisensäure die *o-Formamido-toluylsäure*, $CH_3^1.C_6H_3.NH(COH)^2.CO_2H^4$ (F. 183—186°, weiſse Nadeln), b. b Kochen mit Essigsäureanhydrid die *o-Acetamido-p-toluylsäure*, $CH_3^1.C_6H_3.N$ $(COCH_3)^2CO_2H^4$ (F. 183°, derbe Nadeln), c. beim Zusammenschmelzen mit Harn

analog der Anthranilsäure das *m-Methyl-o-uramidobenzol*, $CH_3^2.C_6H_3.CO^5.NH.CO.N$ (sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen ohne Veränderung, Nadeln), aus welchem we mittels der Zinkstaubdestillation noch durch Jodwasserstoffsäure und rotem Phosp das m-Toluchinazolin erhalten werden konnte. Schlieſslich stellte Vf. noch Ve mit Nitro-o-acetamido-p-toluylsäure (F. 210°, hellgelbe Nadeln) an, um einerseits einem den Anhydrosäuren KAISER's analogen Körper zu gelangen, andererseits Dioxy-p-toluylsäure darzustellen, und wurde hierbei durch Verseifung mittels K lauge die Nitro-o-amido-p-toluylsäure, $CH_3^1.C_6H_2.NH_2^2.CO_2H^4NO_2$? (F. 245°, g Nadeln) erhalten. Letztere Verss. werden fortgesetzt. (Jpr. **40**. 1—28. 9/7. Lemberg. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Schrötter, *Hydrangin*. Als der wirksame Bestandteil von Hydrangea arborescens war von BONDURANT früher ein „Hydrangin" genanntes Glykosid beschrieben worden. Nach den Unterss. des Vf's. besitzt dasselbe die Zus. $C_{34}H_{56}O_{11}$, schm. bei 228° und giebt beim Auflösen in konz. H_2SO_4 eine violettrote Fluoreszenz, die beim Verd. mit W. verschwindet. Alkalien und NH_3 l. das Hydrangin mit opalblauer Fluoreszenz. Die Spaltungsprodd. desselben sind nicht näher untersucht. (Am. Ph. 60. 117; PZtg. 34. 407. 3/7.) PROSKAUER.

Zd. H. Skraup und **J. Würstl**, *Fünfte Mitteilung. Zur Konstitution der Chinaalkaloide*. Bei vergleichender Unters. der Oxydationsprodd., die aus dem Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und Chinidin entstehen, hat sich gezeigt, daſs die ersten zwei bei ihrem Zerfalle zwei verschiedene Chinolinderivate, die Cinchoninsäure, bez. Chininsäure, sonst aber dieselben Spaltungsprodd., das Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ und die Cincholoiponsäure $C_{13}H_{19}NO_4$ liefern. Aus dem Cinchonidin u. Chinidin hat man neben Chinolincarbonsäuren, die identisch mit den aus Cinchonin, bez. Chinin entstehenden sind, die Cincholoiponsäure dargestellt, nicht aber ein Spaltungsprod. mit 9 C-At., das dem Cincholoipon aus Cinchonin und Chinin analog wäre, und deshalb sind die Beziehungen zwischen Cinchonidin u. Chinidin nicht in dem Maſse festgestellt, wie zwischen Cinchonin und Chinin. Zur Ausfüllung dieser Lücke teilen Vff. das Verfahren mit, durch welches es ihnen gelang, auch aus den Oxydationsprodd. des Chinidins und Cinchonidins das Cincholoipon zu isolieren.

Nachdem somit festgestellt war, daſs die bekannteren vier Chinaalkaloide neben der Chinolinreihe angehörigen Atomkomplexen einen zweiten mit 9 C-Atomen abspalten, der chemisch und physikalisch in allen vieren derselbe ist, erschien es von Wichtigkeit auch die amorphen Umwandlungsprodd. der Chinaalkaloide in den Kreis der Unters. zu ziehen. Das stark linksdrehende Cinchonidin und das isomere, stark rechtsdrehende Cinchonin gehen beim Erhitzen der Disulfate leicht in das isomere, schwach rechtsdrehende Cinchonicin über, während unter analogen Bedingungen das linksdrehende Chinin ebenso wie das stark rechtsdrehende isomere Chinidin in das schwach rechtsdrehende isomere Chinicin sich umlagern. Den chemischen Beziehungen dieser amorphen Umwandlungsprodd. Cinchonicin und Chinicin zu ihren krystallisierenden Muttersubstanzen ist bis jetzt kaum näher getreten worden, und Vff. haben daher die Oxydationsprodd. des Chinicins näher untersucht, während sich PUM mit dem Cinchonicin beschäftigte. Die Zersetzungsprodd. waren in allen Fällen dieselben wie bei den Muttersubstanzen, und so gelangt man zu dem Schlusse, daſs nicht nur die vier natürlichen Chinaalkaloide, Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sondern auch ihre amorphen Umwandlungprodd. Chinicin und Cinchonicin in ihrer Konstitution so ähnlich sind, daſs die Unters. ihrer Spaltungsprodd. keine anderen Differenzen aufdecken kann, als solche schon aus den empirischen Formeln hervorgehen.

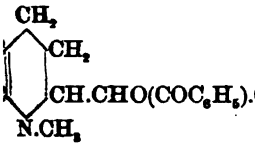
Alle sechs Basen enthalten einen und denselben Rest, jenen, der bei der Oxydation als Cincholoipon abgespalten wird und der optisch aktiv ist. Nach PASTEUR's Annahme ist den vier krystallinischen Chinaalkaloiden ein und dieselbe schwach rechtsdrehende Gruppe gemeinsam, die in den linksdrehenden Alkaloiden mit einer stark linksdrehenden, in den rechtsdrehenden mit einer stark rechtsdrehenden zweiten Gruppe vereinigt ist. Diese PASTEUR'sche Hypothese ist nach dem Vorstehenden soweit auſser Zweifel gesetzt, als sie sich auf die eine, den Chinaalkaloiden gemeinschaftliche Gruppe desselben optischen Drehungsvermögens bezieht. Damit wird ihr zweiter Teil, welcher in den isomeren Paaren optisch entgegengesetzt wirkende Gruppen annimmt, in hohem Grade auch von chemischem Standpunkte wahrscheinlich. Wenn jene Gruppen, die als Chinolinderivate abspaltbar sind, optisch wirksam sein sollen, müssen sie mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthalten, während sowohl Cinchoninsäure als Chininsäure ein solches nicht besitzen und optisch inaktiv sind.

Der Widerspruch zwischen der Voraussetzung, daſs die Chinolinhälfte der Alkaloide optisch wirksam ist, und der Thatsache, daſs die abgespaltenen Chinolinderivate es aber nicht sind, ist durch die Annahme lösbar, daſs Carboxyl-C-Atom der Chinin- und Cinchoninsäure vermittle die Verknüpfung beider Alkaloidhälften, es sei im unverletzten Molekül asymmetrisch und verliere die Asymmetrie bei der Spaltung.

Die Beziehungen der wichtigeren Chinaalkaloide unter einander lassen sich mit wenigen Worten dahin zusammenfassen, daſs Chinin, Chinidin und Chinicin aller Wahrscheinlichkeit nach strukturidentisch und stereochemisch isomer sind, ebenso Cinchonidin, Cinchonin und Cinchonicin. Die ersten Glieder der beiden Gruppen sind den Linksweinsäuren analog, die folgenden den Rechtsweinsäuren, die letzten der optisch inaktiven Weinsäure analog. Die Analogie ist nur annähernd, denn die optische Aktivität verschwindet bei den Chinaalkaloiden durch die Umlagerung nicht vollständig. Die Chinaalkaloide enthalten mindestens zwei, wahrscheinlich mehr asymmetrische C-Atome, für letzteres sprechen unter anderen die neuen vier Umlagerungsprodd. des Cinchonins, die JUNGFLEISCH und LÉGER (**88**. 181. 182. 333. 524. 897) erhalten haben. (MCh. **10**. 220—30. 15/6.) SACHSSE.

Hermann Thoms, *Zur Cocabasenforschung* (Zusammenstellung früher besprochener Arbb.). In der Coca, den Blättern von Erythroxylon Coca Lam., wurden das krystallin. *Cocaïn* (NIEMANN 1860), das flüchtige *Hygrin* (LOSSEN) u. die sogen. amorphen *Cocabasen*, welche von STOCKMANN, NOWY, HOWARD für ein Gemenge der beiden ersteren gehalten werden, nachgewiesen. Der amorphe Teil enthält nach O. HESSE kein Hygrin, hat die Zus. des Cocaïns, $C_{17}H_{21}NO_4$, u. lassen sich aus demselben das *Cocaïdin*, $C_{17}H_{21}NO_4$ (F. 51°, weiſses Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge), und das *Cocamin*, $C_{17}H_{21}NO_4$, nach späteren Unterss. $C_{19}H_{23}NO_4$, isolieren. Nach HESSE bestehen die amorphen Basen aus der echten Coca hauptsächlich aus der Benzoylverb., einer öligen, nicht flüchtigen Base, und etwas Cocamin; dagegen die aus der anderen Coca (TRUXILLO) im wesentlichen aus Cocamin und der Cinnamylverb. jener öligen Base. In beiden Fällen wird das Cocamin von einer um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Base, vom *Cocrylamin*, begleitet. Letzteres leitet sich von der *Cocrylsäure*, $C_{12}H_{12}NO_4$, ab, welche dadurch erhalten wird, daſs man die Rohmasse zunächst mit Ä. auszieht, den ätherischen Rückstand längere Zeit auf 60° erwärmt und dann den in verd. Säuren unlösl. Teil längere Zeit mit verd. Säuren kocht, wobei als Nebenprod. noch *Ecgonin* entsteht. Diesen Arbeiten von HESSE stehen die Unterss. LIEBERMANN's gegenüber, durch welche festgestellt wird, daſs als Grundsubstanz aller festen Cocabasen das leicht isolierbare *Ecgonin* anzusprechen ist. LIEBERMANN beschreibt eine amorphe Cocabase, das *Isatropylcocaïn*, $C_{19}H_{23}NO_4$, welche glatt in Methylalkohol, Isatropasäure und Ecgonin zerlegt wird. Letzteres wird nach LIEBERMANN und F. GIESEL über Benzoylecgonin in Cocaïn (DRP. 17. Aug. 1888) übergeführt. Drei isomere Isatropasäuren, $C_9H_8O_2$, die γ-, δ- und ε-Verb. werden bei der trocknen Destillation in Zimmtsäure verwandelt und stehen überhaupt in näherer Beziehung zur letzteren als zur Atropasäure, weshalb LIEBERMANN folgende Namen vorschlägt, welche sich von *Truxillo*, dem Namen der hauptsächlich amorphe Basen liefernden Cocavarietät ableiten: a. Für γ-Isatropasäure = α-Truxillsäure, b. für δ-Isatropasäure = β-Truxillsäure, c. für ε-Isatropasäure = γ-Truxillsäure, d. für γ-Isatropylcocaïn = α-Truxillcocaïn (α-Truxillin) etc. Hierbei ist zu merken, daſs HESSE für die eigentümliche Spaltsäure des amorphen Nebenalkaloides den Namen *Cocasäure* gegeben hatte. Das Cocaïn selbst ist nach LIEBERMANN als *Benzoylecgoninmethylester* aufzufassen, während in den amorphen Nebenalkaloiden der Cocablätter das Radikal der Benzoesäure durch das der Zimmtsäure und deren Polymere (Isatropasäure oder Truxillsäure) ersetzt ist. Das von LOSSEN (s. o.) aufgefundene flüchtige Alkaloid, das *Hygrin*, hat nach HESSE die Zus. $C_{12}H_{18}N$ (Trimethylchinolin?), während nach LIEBERMANN derselbe ein Gemenge der sauerstoffhaltigen Basen $C_8H_{15}NO$ (K. 193—195°) und $C_{14}H_{24}N_2O$

tzt sich bei der Destillation) ist. Die Konstitution des Cocaïns selbst ist nach ORN:



was sich einerseits aus der Synthese des Cocaïns durch Esterifizierung des Benzoylecgonins und andererseits daraus ergiebt, daſs das Ecgonin in Pyridin übergeführt werden kann. (PCH. **30**. 449—56. 25/7.) WACHTER.

Leo Liebermann. *Über Nucleïne*. Vf. wendet sich gegen die Einwendungen, e KOSSEL (**89**. II. 143) seinerseits gegen seine Auffassung der Nucleïne gemacht **88**. 447; **89**. I. 540. 590). Er wiederholt zunächst seine Gründe, welche ihn nen lieſsen, daſs der Phosphor im Nucleïn der Hefe in Form von Metaphosäure vorhanden sei, und daſs es diese sei, welche die charakteristischen Eigenn des Nucleïns bedinge. Um sich von der Richtigkeit seiner Ansicht zu überu, hat Vf. zwei Präparate von seinen künstlichen Nucleïnen an MIESCHER ickt, der dieselben zu den Nucleïnstoffen gehörig anerkannt hat. Ausdrücklich nkt Vf. seine Ansicht auf die eiweiſshaltigen Nucleïne. In KOSSEL's Forderung, etaphosphorsäure im Organismus erst nachzuweisen, bevor ihre Ggw. angenen wird, liegt ein Widerspruch, da die Metaphosphorsäure bei Ggw. von Eistoffen sofort nucleïnartige Körper giebt. Weiter bespricht Vf. noch das Verh von Xanthin und Guanin gegen Metaphosphorsäure bei Ggw. oder Abwesenvon Eiweiſs. (Cm. 1889. 497—500. 6/7.) SACHSSE.

J. Schall und **Chr. Dralle**, *Studien über das Brasilin*. Vff. haben zunächst Molekulargewicht des von ihnen entdeckten *Brasilintetramethyläthers*, $C_{16}H_{10}O$ $(CH_3)_4$ (**88**. 247. 1549), nach RAOULT's Methode ermittelt und Zahlen erhalten, e mit der Theorie im Einklange standen.

Bei der Bromierung des Brasilins erhält man 1. Derivate, welche an verd. moniak kein Br abgeben, und sich umkrystallisieren lassen, 2. Prodd., welche an s Reagens Br abgeben, mit Essigsäure krystallisieren und bei mehrfacher Beng konstante Zus. zeigen. Unter den Derivaten der ersten Gruppe beschreiben 1. *Monobrombrasilin*. Ein solches ist zuerst durch Bromierung des Tetraacetylsilins und entsprechende Entacetylierung von BUCHKA und ERK dargestellt worden. halten es für wahrscheinlich, daſs ihr Präparat von diesem verschieden ist. *Dibrombrasilin*, $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + 2$ aq, bei 100° getrocknet, fast weiſse Blättchen, he bei 150° sintern und unter Entfernung des Krystallwassers bei 170—180° zu r klaren, rubinroten M. schm. Im Gegensatz zu LIEBERMANN und BURG's rphem Dibrombrasilin ist das der Vff. schön krystallisiert. Die Verb. verliert bei ihr W. bis auf $^1/_2$ aq. und wird bei 130° wasserfrei. Durch Erhitzen mit Naacetat und Acetanhydrid wurde eine Acetylverb. des Dibrombrasilins dargestellt. *Tribrombrasilin*, $C_{16}H_{11}Br_3O_5$, welches eine bei 195° schm. Acetylverb. giebt, die er nebst dem Tribrombrasilin, aus dem sie entstanden, verschieden ist von dem HKA'schen Derivat.

Zu der zweiten der oben genannten Gruppen gehören mehrere höher bromierte silеïne, die sich durch direkte Bromierung aus Brasilin in Eisessig bilden, einen ſsen Teil ihres Br an verd. H_3N und überhaupt beim Erwärmen und bei der duktion in saurer und alkal. Lsg. abgeben, und die Eigentümlichkeit besitzen, mit rystallessigsäure anzuschieſsen, welche sie teils beim Stehen an der Luft, teils beim wärmen auf höhere Temperatur abgeben. Zwei davon das Hexa- und Octobromsilеïn sind zweifellos in der Formel sicher gestellt, weniger das Tetra- und Nonosilеïn. Schlieſslich haben Vff. eine, saure Eigenschaften zeigende, bei 271° schm. rb. beim Durchleiten von Luft aus Brasilin in alkal. Lsg. gewinnen können, deren rmel $C_{16}H_{14}O_5$ oder besser vielleicht $C_{16}H_{10}O_7$ ist, und auſser dieser Substanz auch

die Entstehung von o-p-Dioxybenzoësäure höchst wahrscheinlich gemacht, welche beim Durchleiten von Luft durch alkal. Resorcinlsg. wie auch die vorhergehende Verb. nicht entsteht. (B. **22**. 1547—64. 8/7.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Julius Kratter, *Hygienische Gutachten* (**89**. II. 96). 2. *Über die Zulässigkeit kupferner Kochkessel.* Vf. giebt ein motiviertes Gutachten über diese Frage für den Magistrat zu Innsbruck ab, welches damit schliefst, im Interesse der Hintanhaltung einer möglichen Gesundheitsschädigung den Gebrauch von unverzinnten kupfernen Kochgefäfsen in einem neu zu errichtenden Krankenhause für ganz und gar unzulässig zu erklären. Zur Verzinnung ist nur chemisch reines Zinn zu verwenden. (Österr. San.-Beamte **2**. 193—96. Juli.) PROSKAUER.

Aug. Metolitzky, *Sanitätspolizeiliche Gutachten aus der bezirksärztlichen Praxis.* 3. *Abdeckerei* (**89**. II. 95). Die Abdeckerei in K. war an einem höchst ungünstigen Platze situiert, weshalb dieselbe verlegt und den bestehenden gesetzlichen Bestimmungen und sanitären Anforderungen entsprechend eingerichtet werden sollte. Das Gutachten enthält eine Darlegung der hygienischen Gesichtspunkte, welche für die Anlage einer Abdeckerei in lokaler Beziehung von Wichtigkeit sind. (Österr. San.-Beamte **2**. 197—99. Juli. Eger.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann u. **Christian Nussbaum**, *Studien über Kalkmörtel und Mauerfeuchtigkeit.* In Fortsetzung ihrer früheren Arbeit (**89**. II. 94) stellen die Verfasser „Studien über die Veränderungen des Mörtels in einem Baue" an und machen den Vers., auf Grund ihrer dargelegten Erfahrungen ein Urteil über verschiedene Punkte des Häuserbaues zu gewinnen (Bauzeit, Bauweise, Festigkeit und Porosität des Kalkmörtels bei verschiedenen Verfertigungsweisen, Vergleich des Münchener Ziegelbaues mit dem anderer Orte, Benutzung von hydraulischem Mörtel, über künstliches Austrocknen feuchter Räume, wobei hervorgehoben wird, dafs Koakskörbe in Neubauten außer durch ihre strahlende Wärme in sehr zweckmäfsiger Weise durch ihre Kohlensäurezufuhr wirken). Dann wird eine Übersicht über die Hauptergebnisse des experimentellen Teiles gegeben, worin die Bedingungen und die Art und Weise der Untersuchung des Wassergehaltes des Mörtels auseinandergesetzt werden. Zur Beurteilung des Zustandes einer Mauer ist neben der Bestimmung des freien W. vor allem eine mechanische Prüfung auf ihre Festigkeit mit einem Hohlbohrer vorzunehmen. Ätzkalkbestimmungen müssen bei der verschiedenen CO_2-Aufnahme an verschiedenen Stellen recht zahlreich gemacht werden, wenn auf sie ein Schluſs begründet werden soll. Ein Haus dürfte bewohnbar sein, wenn die durchschnittliche Feuchtigkeit des Gesamtmörtels in Fugen und Verputz nicht über 1% steigt, mit Hilfe von guter, mit Ventilation verbundener Heizung läfst sich auch ein Gebäude von 1—1½% Wassergehalt im Mörtel ganz anstandslos bewohnen. Als absolut trocken ist eine Wand zu bezeichnen, wenn ihr Wassergehalt 0,4—0,6% im Gesamtmörtel beträgt. GLÄSSGEN's Anforderung, dafs derselbe auf 1% des Feinmörtels, als 0,5% des Gesamtmörtels gesunken sein müsse, erscheint sehr streng. Mörtel kann trocknen, ohne CO_2 aufzunehmen, dann besitzt er aber nur sehr wenig Festigkeit, nur durch CO_2-Aufnahme erhärtet der Mörtel steinig (WOLTERS). Eine CO_2-Aufnahme findet reichlich nur statt, wenn der Mörtel zwischen 5—0,7% W. enthält (WOLTERS), in feuchter Luft bleibt eine nasse Mauer monatelang fest, ohne jede CO_2-Aufnahme, ebenso nimmt eine trockne Mauer aus trockner Luft nur sehr langsam CO_2 auf. Aus feuchter CO_2 nimmt scharf getrockneter Mörtel ziemlich reichlich W. und sehr reichlich CO_2 auf, während Ziegelsteine aus feuchter Luft so gut wie gar kein W. aufnehmen. Um unsere nassen Mauern (z. B. nach Überschwemmungen) zu trocknen,

empfiehlt sich die Anwendung von strahlender Wärme (Koksкörbe) viel mehr als ein bloßes Heizen und Lüften. Gleichzeitig wirkt bei Neubauten die dabei entweichende CO_2 günstig mit. Bei Unterss. im Salvatorschulhause ergab sich, daſs der Münchner Mörtel ca. 31,4—64,0 (im Mittel ca. 50%) Mittel- und Grobkies enthält. Der Fugenmörtel war ärmer an W. und etwas ärmer an Hydratwasser als der Putzmörtel. Die Westseite ist wasserreicher als die Ostseite, die höheren Etagen trocknen deutlich rascher als die tiefen.

Im Anhange zu dieser Arbeit wird noch über einige von Beutler im Würzburger hyg. Institute ausgeführte Studien berichtet, die folgende Punkte betreffen: Einfluſs der Witterung auf den Gehalt des Verputzes 1. älterer Aufsenmauern an freiem W., 2. der Innenmauern in älteren u. trocknen Häusern an freiem W., W.-Gehalt des Mörtels notorisch feuchter Wohnungen und Keller (schon von 2—3% W. fühlt sich der Mörtel ein wenig feucht an, 4—5% erscheinen stark feucht, 10% naſs), Veränderungen des Ätzkalkgehaltes von Mauern im Laufe der Zeit und das Verhältnis des Ätzkalkes im Verputze und im Innern älterer Mauern. (AH. 9. 223—56. Hyg. Inst. München.) Proskauer.

Ferd. Hüppe, *Einige Gesichtspunkte für die hygienische Beurteilung von Kläranlagen.* Die akademischen Betrachtungen des Vf's. gipfeln in dem Schluſssatze, daſs sich für die hygien. Beurteilung das Ergebnis seiner Betrachtungen über Kläranlagen durchaus nicht ungünstig stellt, u. wird durch diese Anlagen wenigstens die vorläufige Hebung einiger hygienischer Miſsstände besonders dadurch ermöglicht, daſs das beste und billigste Klärmittel, der kohlensaure Kalk, erst aus dem Ätzkalk, resp. der Kalkmilch entwickelt wird, welche eines unserer besten Desinfektionsmittel für den Groſsbetrieb ist. (AH. 9. 270—91. Wiesbaden.) Proskauer.

V. Budde, *Die Bedeutung der Spannkraft, Temperatur und Bewegung des Dampfes bei Desinfektion in Dampfapparaten.* Die mit einem Herscher'schen Apparate ausgeführten Verss. ergaben, daſs unter sonst gleichen Bedingungen eine höhere Spannung des Dampfes dazu beitragen wird, daſs die Wärme schneller in die Tiefe des Desinfektionsobjektes eindringt. Dasselbe ist auch von der Bewegung des Dampfes zu sagen. Die ununterbrochene Einströmung von stark gespanntem Dampfe in, und die ununterbrochene Ausströmung desselben aus dem Desinfektionsraume repräsentiert die wirksamste Form der Anwendung des Dampfes. Je früher die Ausblasungen ausgeführt werden, desto günstiger werden die Bedingungen für die Erwärmung sowohl des Apparates als des Desinfektionsobjektes sein. Bezüglich der Konstruktion der Desinfektionsöfen soll man also solche mit unausgesetzt strömendem und stark gespanntem Dampfe wählen; der Ofen soll cylindrisch sein und der Dampf durch eine Röhrenbrause von der Decke des Cylinders eingeführt werden, während das Ableitungsrohr für den Dampf u. für das Kondenswasser vom Boden des Cylinders ausgeht. Die Desinfektionsobjekte werden in einen zweckmäſsig eingerichteten Wagen gebracht, dessen hölzerne Bestandteile kein Harz ausschwitzen und dessen eiserne Bestandteile in den oberen Partieen galvanisiert sind. Die Feuchtigkeitsmengen, die während der Desinfektion von den Objekten aufgesaugt werden, selbst wenn die Temperatur über 100° C. steigt, ist nicht zu groſs (4,5% im Maxim. Gewichtszunahme). (AH. 9. 292—316. Kopenhagen.) Proskauer.

P. Canalis, *Über Desinfektion der Eisenbahnwagen, die zum Viehtransport benutzt worden sind.* Es empfiehlt sich folgendes Verfahren: 1. Fortschaffen der Streu vom Boden; 2. Abkratzen der Wände mit einem Eisen und mit in saure Sublimatlsg. zu 1,5‰ oder in w. W. getauchten rauhen Bürsten, bis die Wände ganz rein sind; 3. Abwaschung mit einer 1,5‰ig. Sublimatlösung, die mittels einer Pumpe oder eines Irrigators gegen die Wände geschleudert wird. Der Wagen wird zum Austrocknen offen stehen gelassen. (Giorn. R. Soc. Ital. Igiene 1889. 5; CBk. 5. 810—12.) Proskauer.

Sigismund Gerlóczy, *Versuche über praktische Desinfektion von Abfallstoffen.* Diese Verss. wurden infolge einer Anfrage des Budapester Oberphysikats an das dortige hygienische Institut ausgeführt und ergaben Folgendes: 1. Sublimat verdient als Desinfektionsmittel für Exkremente und Kehricht offenbar bei weitem nicht jenes Vertrauen, welches man demselben auf Grund der älteren Desinfektionsverss. entgegenbrachte. Zur Desinfektion des Inhaltes von Senkgruben kann dasselbe überhaupt nicht in Betracht kommen, weil selbst die konzentrierteste flüssige Lsg. desselben Exkrementstoffe von gleicher Menge nicht zu desinfizieren vermag. Auch zur Desinfektion frischer Exkremente müßte man überaus viel davon verwenden. Zieht man noch die Giftigkeit in Betracht, so kann man das $HgCl_2$ nicht empfehlen. 2. Dagegen kann der Kupfervitriol als vielversprechendes Mittel hervorgehoben werden, welches schon in einer Verd. 1 : 1000 Kanalflüssigkeit reinigt, geruchlos und steril macht, auch in gehöriger Menge (40 kg $CuSO_4$ per cbm Senkgrube, Kosten ca. 24 M.) Senkgruben und Exkremente zu desinfizieren vermag. 3. Ebenso nachdrücklich empfiehlt Vf. die aus Asche bereitete Lauge in konz. Form, die frische Exkremente auch in der Kälte desinfiziert. Sd. Lauge (1 Tl. Asche auf 2 Tle. W.) aber muß zu den wirksamsten und am schnellsten wirkenden Desinfektionsmitteln gezählt werden. 4. Kryst. Carbolsäure verdient bei der Desinfektion weniger Beachtung als $CuSO_4$ oder Lauge, und zwar um so weniger, da der Preis derselben im Verhältnisse zu ihrer nachgewiesenen mäßigen Wirk. ein sehr hoher ist. 6. Rohe Carbolsäure ist als Mittel zur Geruchlosmachung wertvoll. 6. Das Kreolin und die α-Oxynaphtoëssäure können für die Desinfektion von Kanalflüssigkeit, Kehricht, Exkrementen nicht in Betracht kommen. Billig und gut desinfiziert auch noch Kalkmilch (1 Tl. CaO in 20 Tln. W.) die Exkremente, im Quantum von $^1/_5$—$^1/_{10}$ der letzteren zugesetzt. (DVG. **21**. 433—43. Budapest.) PROSKAUER.

L. Betcke, *Untersuchungen über Kellerluft und Kellerwohnungen.* Vf. hat wochenlang Bestimmungen des CO_2- u. Feuchtigkeitsgehaltes, sowie Unterss. über Art und Menge der Mikroorganismen u. organischen Substanzen in verschiedenen Kellerräumen angestellt. (DVG. **21**. 456—88. Rostock. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. H. Beer, *Zusammensetzung der Milch von der Molkereigenossenschaft zu Arnheim (Holland).* Der Bericht führt die Ergebnisse von 400 Milchanalysen an, die vom Mai 1888 bis März 1889 ausgeführt waren. Die Milch hatte eine D. von 1,0311 bis 1,0329, einen Gehalt an Trockensubstanz von 11,61—13,03%, und an Fett von 2,8—3,36%. (RFa. **2**. 322. 15/7. Arnheim.) PROSKAUER.

R. Wawrinsky, *Die Milchkommission in Stockholm.* Diese Milchkommission, welche für die Lieferung guter und gesunder Milch zu sorgen hat, besteht aus drei Ärzten, einem Tierarzte, einem Chemiker u. vier anderen Sachverständigen. Dieselbe hat ein Programm ausgearbeitet, welches unter anderen Bestimmungen auch solche über die Lage und Einrichtung der Kuhställe, die Versorgung mit W., die Fütterung der Kühe, die Behandlung der Milch während und nach dem Melken enthält. Es wird dann die ganze Organisation der Milchversendung und Kontrolle beschrieben. Aus den bisherigen chemischen Unterss. ergab sich für die Stockholmer

Mittagsmilch	im Mittel	3,82%	Fett,	12,90%	Trockensubstanz
Abendmilch	„	3,76 „	„	12,85 „	„
Morgenmilch	„	3,61 „	„	12,59 „	„

D. war im Mittel 1,0327 (1,0319—1,0336).

(DVG. **21**. 424—32. Stockholm.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann und **R. Mori,** *Über die Giftigkeit und die Entgiftung der Samen von Agrostemma Githago (Kornrade).* Raden enthielten 14,46% Eiweiß, 7,09 Fett, 47,87 Stärke und Zucker, 6,56 Saponin, 8,23 Cellulose, 3,97 Asche und 11,50% Wasser. Der Radensamen steht mit seinem Eiweißgehalte dem Weizen, mit seinem

Stärkegehalte den Bohnen (49,25%) nahe, beide übertrifft er durch seinen Fettgehalt. Agrostemma ist für alle Haustiere, mit Ausnahme vielleicht der Nager, in gröfseren Dosen ein gefährliches Gift, beim Menschen sind — wie Vff. dies durch Verss. an sich selbst feststellten — Dosen von 3—5 g genügend für eine leichte Intoxikation, deren Bild. sich mit einer Saponinvergiftung deckt. Das Entgiften gelingt durch gelindes Rösten des Radenpulvers in eisernen Pfannen. Das so erhaltene Präparat hat einen leicht aromatischen Geruch und Geschmack nach Röstprodd., enthält keine Spur Saponin mehr und ist vollkommen ungiftig. Das geröstete Prod. ergab: 16,96% Eiweifs, 7,61 Fett, 56,92 Stärke, 9,53 Cellulose, 4,73 Wasser, 2,60% Asche. Man kann dasselbe als Kraftfuttermittel verwenden und auch im Notfalle (Hungersnot, Belagerungen) zu 20—30% dem Mehle beimischen. (AH. **9**. 256—70. Würzburg. Hyg. Institut.) PROSKAUER.

C. Rüger, *Über „Peptone" und speziell über „Papaya-Fleischpepton"*. Nach kritischen Bemerkungen über die bekannten Peptonpräparate des Handels berichtet Vf. über Ernährungsverss. mit CIBILS Papaya-Fleischpepton an Kranken. Das Präparat hatte folgende Zus.:

	KÖNIG	RÜGER
Wasser	31,69	31,50%
Organische Stoffe	56,10	56,2 „
Salze	12,21	12,20 „

Die organischen Stoffe bestehen aus:

Gesamt-N	9,04	—
Unlösliches Eiweifs	0	0
Lösliches Eiweifs	—	12,45 „
Peptone	28,29	38,60 „
Parapeptone (Propeptone)	13,71	5,15 „
Sonstige N-Verbb.	fehlen.	

Die Asche enthält:

Phosphorsäure	2,50%	—
Kali	3,10 „	—
Chlor	2,88 „	—
Kochsalz	4,75 „	4,75%.

Das „Cibils Papaya-Fleischpepton" wird von der Firma Wm. F. SCHMOELE & Co. in Antwerpen in den Handel gebracht und durch Einwirkung des Sekretes der Drüsenbläschen der Blüten oder des Saftes der Früchte des Papawbaumes auf Ochsenfleisch und Eindampfen der verflüssigten M. im Vakuum hergestellt. Das Präparat l. sich klar in W., hat einen guten Geschmack und Geruch. Wie Harnanalysen des Versuchskranken darthaten, findet nach dem Genusse des Cibils Papaya-Fleischpeptons ein vermehrter Stoffwechsel statt. Die N-Menge, welche als Harnstoff im Harn ausgeschieden wird, ist eine vermehrte. Was den Preis der einzelnen Peptone anbetrifft, so erhält man, nach dem Peptongehalte berechnet, für 1 M. bei KEMMERICH's Pepton 27,23 g, KOCH's Pepton 20,37 g, MERK's 9,40 g, ANTWEILER's 23,84 g und CIBILS 32,02 g reines Pepton. (AH. **9**. 317—30.) PROSKAUER.

Pellegrino Spallanzani, *Beitrag zum Studium der flüchtigen Fettsäuren der Butter*. Vf. hat die von anderen gefundene Thatsache der Veränderlichkeit des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren in der Butter einer Prüfung unterzogen, sowie ferner gesucht, festzustellen, wodurch dieselbe veranlafst sei. Die untersuchten Butterproben waren teils unter Aufsicht des Vf.'s hergestellt worden und zwar vom Melken der Kühe an; teils war diese Aufsicht Vertrauenspersonen übertragen worden.

[Gegen analoge notwendige Vorsichtsmaßregeln ist schon oft schwer gesündigt worden und geschieht dies noch dauernd. Viele Analysen von Nahrungsmitteln finden sich in Handbüchern, ohne irgendwelche Garantieangaben über die Herkunft, worauf es doch vor allem ankommt, zitiert, und werden gläubig angenommen, wodurch eine unsagbare Verwirrung in vielen Fragen hervorgebracht worden ist! Ref.]

Die untersuchten Buttersorten stammten zum Teile aus Milchwirtschaften (fast alle aus der Provinz Reggio d'Emilia), von welchen einige hoch, andere niedrig gelegen waren. Jede dieser Wirtschaften vereinigte die Milch von 50—100 Kühen fast ausschließlich einheimischer Race, welche in gleicher Weise gehalten und gefüttert wurden, nämlich mit Gras und Heu. Zweck dieser Unterss. war vorwiegend derjenige, zu sehen, ob die Höhenlage der Örtlichkeiten und die Bodenbeschaffenheit einen Einfluß auf den Gehalt der dort erzeugten Butter an flüchtigen Fettsäuren ausüben könne.

Außerdem dienten Buttersorten aus der Milchwirtschaft der „Scuola di zootecnica e caseificio" zu Reggio d'Emilia, welche aus der Milch von Kühen der einheimischen Race und der holländischen Race, sowie der Racen Schwitz und Simmenthal herstammte. Die Darstellungsart der Butter war die gewöhnliche; auch die Ernährungsweise dieser Kühe war die gleiche bei allen. Die Milch der einzelnen Racen, bei welcher stets jüngere und ältere Kühe vertreten waren, wurde gesondert verarbeitet. Unter diesen Kühen waren solche, welche seit kurzer und solche, welche seit längerer Zeit Milch gaben. Außerdem wurde gesondert der nach 12 Stunden und der nach 36 Stunden gesammelte Rahm verarbeitet. Ferner wurde am Ende Oktober mit centrifugierten Rahm (Separator von LAVAL) fabrizierte Butter analysiert. Des weiteren wurde eine und dieselbe Butterprobe in verschiedenen Altersstadien analysiert. Nicht minder wurde aus der Milch einer und derselben Kuh zu verschiedenen Zeiten, vom Gebären ab gerechnet, Butter bereitet und diese untersucht. Endlich wurde noch der Einfluß eines Nahrungswechsels der Kühe auf den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren studiert. Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren geschah stets nach der Methode REICHERT-MEISSL-WOLLNY.

Aus den 70 mitgeteilten Analysen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, folgert der Vf. Nachstehendes.

Der sog. Buttertiter (d. h. die ccm $^1/_{10}$ Normallauge, welche den flüchtigen Säuren aus 5 g Butterfett entsprachen) schwankte zwischen 20,63 und 30,60. Zwei ranzige Buttersorten zeigten nur den Titer 14,31, resp. 16,20, nachdem sie zuvor gewaschen worden waren.

Der Titer der Butterarten zeigte sich sonach veränderlich, wie auch BESANA (**88.** 1107) und LONGI (**89.** I. 551) dargethan hatten. Hierin besteht eine Schwäche der WOLLNY'schen Methode zum Nachweise von Zusätzen von Oleomargarin zur Naturbutter.

Bei seinen Verss. beobachtete Vf. niedrige Titer öfter bei Butter aus niedrigen als aus höheren Örtlichkeiten bei sonst gleichen Bedingungen.

Was den Einfluß der Racen auf den Säuretiter der Butter anbelangt, so war dieser am höchsten bei der Race Schwitz, dann folgten als gleich die Race Simmenthal und die Race von Reggia und zuletzt die holländische. Diese Thatsache spricht weiter zu Gunsten der Race Schwitz.

Butter aus centrifugiertem Rahm war reicher an flüchtigen Fettsäuren als solche aus in der Ruhe angesammelten. Ein Einfluß der Dauer des Stehenlassens der Milch vor dem Abrahmen auf den Säuretiter der Butter ließ sich nicht klar erkennen.

Was den Einfluß des Zeitpunktes der Milchungsperiode auf den Titer der Butter anbelangt, so zeigte sich, daß bei frisch milchenden Kühen der Buttertiter höher war als in späteren Stadien der Milchungsperiode.

Der Titer der Butter beim Aufbewahren variiert je nach der Konservierungs-

methode, bald steigt er, bald fällt er. In verschlossenen, dem Lichte ausgesetzten Glasgefäßen, welche bei 12—15° aufbewahrt wurden, stieg der Buttertiter in der Regel, während beim Aufbewahren der Butter in offenen Gefäßen der Säuretiter abnahm. Wird die einige Zeit aufbewahrte Butter gewaschen, so sinkt ihr Titer namhaft (siehe weiter oben).

Bei Grünfutter resultierte Butter mit höherem Titer als bei der Ernährung mit Trockenfutter. (Staz. **16**. 277—93. 6/4. [28/2.] Reggio d'Emilia. R. Scuola di zootecnica e caseificio.) BORNTRÄGER.

L. Padé, *Kaffee. Untersuchungsmethoden und neue Verfälschungen.* Vf. bespricht die Bestimmung der Feuchtigkeit und die Aufarbeitung des havarierten oder bereits in Fermentation übergegangenen Kaffees. Man nennt diese Manipulation „Manipulation des cafés verts", und sie besteht in einer Waschung und darauffolgender Färbung mit Azofarbstoffen, resp. Anröstung der Bohnen. Um diese Art der Fälschungen zu ermitteln, bestimmt man D. mittels des Volumenometers von DUPRÉ. Während bei gutem Kaffee D. 1,368—1,041 gefunden wird, besitzen die wieder aufgearbeiteten Sorten eine D. unter 1,000. Santos Kaffee, den Vf. selbst durch die genannte Manipulasion in Java Préanger umgewandelt hatte, ergab D. zu 0,899 und 0,929. Derartige Kaffeesorten des Handels, welche mit β-Naphtolorange gefärbt waren, hatten eine D. zwischen 0,900—0,939. Die Azofarbstoffe sind leicht zu finden, indem man die Bohnen in starken A. taucht, die Lsg. abdampft und den Rückstand mit W. aufnimmt. Die wss. Lsg. besitzt eine braune Färbung und giebt alle charakteristischen Rkk. der Azofarben. Man kann Färbungen mit Indigo, mit Berliner Blau oder Bleichromat schon dadurch nachweisen, daß man das Kaffeepulver zwischen den Fingern reibt. Da der „Café vert" bei der Röstung 17—19% an seinem Gewichte durch Entweichen flüchtiger Stoffe verliert, so fügen die Kaufleute ihm bis 20% W. und Glycerin oder Vaseline hinzu; auch Palmöl wird benutzt. Diese Stoffe sollen die Verdunstung des dem Kaffee einverleibten W. verhüten. Solche Kaffees besitzen eine D. von 0,650—0,770. Die beschriebene Fälschung läßt sich leicht nachweisen. Das Comité d'hygiène de France liess eine als „Kaffeesaft" bezeichnete Fl. prüfen und hat dieselbe für unzulässig und sogar schädlich bezeichnet. Dieselbe wird aus den Röstprodd. des Kaffees gewonnen und soll zum Aufbessern havarierten Kaffees benutzt werden. Die Kondensationswässer des aufgebesserten Kaffees besaßen eine D^{17}. 1,0012, 5,8 g Rückstand, 2,7 g freie Säure, als Essigsäure berechnet, und 2,0 g flüchtige Säure in 100 g, enthielten ferner Ammoniak und Amine, Pyrrol, Pyridin, man findet sogar Furfurol und Aldehyde darin. (RFa. **2**. 219—22. 15/7. Paris. Municipal-Laborator.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

C. Guldenstoeden Egeling, *Noch etwas über Lender's Ozonwasser.* Gegen die Mitteilung des Verf.'s (**89**. I. 643), daß das LENDER'sche Ozonwasser nichts sei als schwaches Chlorwasser, erhob der Sohn des im Vorjahre verstorbenen Fabrikanten Einspruch und sandte einige Flaschen seines sog. Ozonwassers, darunter eine mit angeblich 1 g Ozon im Liter. Vf. hat den Inhalt dieser Flaschen untersucht, indes ebenfalls statt des Ozons nur schwaches Chlorwasser gefunden. (Nederl. Tijdsch. voor Pharm. Chem. en Toxikol. 1889. 1. 158; ChZ. Rep. **13**. 197. 13/7.) SACHSSE.

Brenstein, *Zincum oxydatum purum, Ph. Germ. II.* Vf. hat Handelspräparate in Händen gehabt, welche die H_2S-Probe des Pharmak. II. auf schwere Metalloxyde nicht aushielten; die Proben enthielten Eisen. Die Prüfung des Zinkoxydes will Vf. dahin abgeändert wissen, daß beim vorsichtigen Hinzutröpfeln von H_2S-W. zur essigsauren Lsg. der zuerst entstehende Nd. nicht gefärbt erscheinen und auch bei Über-

schufs von H_2S-W. weifs bleiben mufs (Cu, Cd, Co, Ni). Die essigsaure Lsg. mufs auf Zusatz von überschüssigem NH_3 völlig klar bleiben (Pb); die in mäfsig verd. HCl (10 Tle., 1 + 4 W.) bewirkte Lsg. dagegen darf nach dem Erhitzen mit einigen Körnchen Kaliumchlorat auf Zusatz von Rhodankalium (in nicht zu geringer Menge) gar nicht oder nur ganz unbedeutend gerötet werden. Bei ganz minimalen Mengen von Eisen, wo die H_2S-Probe in ammoniakalischer Lösung solches noch anzeigt, bleibt die nicht ganz so scharfe Rhodanrk. aus. Hierdurch würden Spuren von Fe unberücksichtigt bleiben können, die bei der technischen Darst. nicht zu vermeiden sind. (PZtg. **34**. 396. 29/6. [Juni.] Leer.) PROSKAUER.

W. Stromeyer, *Zinc. oxydat. pur., arsenhaltig.* Ein vom Vf. als Zinc. oxydat. pur. via humida parat. aus der Fabrik bezogenes Zinkoxyd zeigte einen Arsengehalt von 0,0888%, was nach angestellten Verss. schliefsen läfst, dafs jenes Präparat durch Verbrennen von Zink dargestellt war, da ein auf nassem Wege lege artis bereitetes Zinkoxyd nicht gut Arsen enthalten kann. Vf. schlägt deshalb vor, bei der nächsten Bearbeitung jenes Artikels der Pharm. Germ. auf Arsen Rücksicht zu nehmen und eine Prüfung mittels Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lsg. vorzuschreiben, da der Grofsbetrieb nicht für alle Fälle die Sicherheit der Reinheit leistet. (Ar. **237**. 549 bis 550. 30/6. Hannover.) WACHTER.

J. J. Kranzfeld, *Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium. Ferrum dialysatum.* Um das Eindampfen des dialysierten Eisenoxydhydrats zu vermeiden, sucht Vf. das Konzentrieren durch Ausfrierenlassen des W. zu erreichen. Die dialysierte Lsg. wird in einer Reihe von Trichtern, deren unteres Ende teils durch Kork, teils durch Schläuche mit Quetschhähnen verschlossen war, aufgestellt, einer starken Kälte ausgesetzt und die nicht erstarrte Fl. abgelassen. Letztere hatte im Gehalt an $Fe_2(OH)_6$ von 1,5 bis 2,5% zugenommen, D. war von 1,014—1,022 gestiegen. Man kann die Konzentration auf 5% und D. auf 1,046 steigern.

Hydrargyrum benzoicum wird am besten aus frischgefälltem HgO u. einer äquiv. Menge Benzoësäure in alkoh. Lsg. gewonnen.

Zincum sulfocarbolicum stellt man aus gleichen Teilen weifser kryst. Carbolsäure und konz. H_2SO_4 (66° B.) dar, indem man das Gemenge etwa eine Woche lang an einem warmen Orte stehen läfst. Die M. wird in kaltes W. gegossen, die freie H_2SO_4 mit $BaCO_3$ ausgefällt, und die Lsg., welche das Bariumsulfocarbolat enthält, mit Zinksulfat versetzt. Man kann auch die wss. Lsg. der Sulfocarbolsäure mit granuliertem Zink behandeln, dann auf die Hälfte eindampfen, durch Glaswolle filtrieren und krystallieren lassen. Hierbei werden schneeweise Krystalle erhalten. Die Krystalle dürfen mit Bariumsalzen keine Trübung ($BaSO_4$) geben.

Collodium. Um ein klares Präparat zu erhalten, schüttelt man das frischbereitete Collodium mit ausgewaschenem u. geglühten Quarzsand. (PRu. **28**. 373—75. 390—92. Juni. [2/4.] Odessa.) PROSKAUER.

E. Merck, *Über Quecksilberverbindungen der Phenole.* Ein Cirkular giebt eine Übersicht über die augenblicklich für therapeutische Zwecke empfohlenen Verbb. des Hg mit Phenolen. Das *Diphenylquecksilber*, $Hg(C_6H_5)_2$, von OTTO u. DREHER aus Brombenzol u. Natriumamalgam bereitet, findet keine ärztliche Verwendung, da es stark giftig ist und unzersetzt sublimiert, was die Hg-Phenole nicht thun. *Phenolquecksilber, basisches*, Hydrarg. phenylicum basic., GAMBERINI oder SCHADECK, ($C_6H_5OHg.OH_2$) aus $HgCl_2$ und Phenolnatrium, ist je nach der Wahl der Bedingungen bald mehr oder weniger basisch, und daher wechselt die Farbe von grauweifs bis gelb- und rotbraun. *Thymolquecksilber*, $C_6H_{12}Hg.OH$, aus Thymolnatrium und Merkurinitrat, ist ein violettgrüner Nd. und leicht zers. *β-Naphtolquecksilber* vom Bombelon, entsteht aus Naphtolnatrium und $HgCl_2$, ist ein gelbes Pulver.

Vf. macht darauf aufmerksam, dafs er Doppelverbb. verschiedener Quecksilber-

phenolate dargestellt hat, in denen ausser Hg und Phenolresten noch Reste org. u. unorg. Säuren enhalten sind. Diese Verbb. zeichnen sich dadurch aus, dafs sie krystallinisch, bez. krystallisiert sind und anscheinend konstante Zus. besitzen. Für das *Thymolquecksilberacetat* (**89**. II. 101) wird die Zus. $C_{10}H_{13}OHg—Hg—CH_3—CO_2$, angegeben, in dem das Hg als Merkuriatom vorhanden ist. Von analogen Verbb. werden das Nitrat und Sulfat des Thymolquecksilbers, das Phenolqueckailberacetat, farblose Nädelchen, das Resorcinquecksilberacetat und β-Naphtolqueckailberacetat aufgeführt. (PZtg. **34**. 384. 22/6. Darmstadt.) PROSKAUER.

E. Lieventhal, *Hydrargyrum benzoicum oxydatum*. 125,0 Hydrarg. oxydatum werden unter Erwärmen in 250,0 g Acidum nitricum (1,2) gel., mit 1000 g dest. W. verd., filtriert und mit einer ebenfalls filtrierten Lsg. von 188,0 Natriumbenzoat gefällt. Der Nd. wird gewaschen und getrocknet. Das Merkuribenzoat ist ein weifses, in W., A., Ä., Chlf. wl., in NaCl-Lsg. ll. Pulver. Bei der Einw. von A. und Ä. wird das Präparat gelb, vielleicht infolge der Bildung eines basischen Salzes. Eiweifs wird durch die NaCl-Lsg. des Salzes nicht gefällt. (PZtg.; PCH. **30**. 431.) PROSK.

H. Lajoux und **Al. Grandval**, *Beobachtungen über Quecksilbersalicylat*. Vff. nehmen für sich die Priorität in Anspruch, zuerst (1880 und 82) auf die kombinierte Wirkung von Salicylsäure und HgO aufmerksam gemacht zu haben. Es existieren zwei Salicylate, von denen das eine die Zus. $C_{14}H_4Hg_2O_6$ besitzt und aus 1 Mol. gelbem Quecksilberoxyd u. 2 Mol. Salicylsäure besteht. Wenn man Natriumsalicylat mit HgO zusammenbringt, so erhält man das normale Salz $C_{14}H_5HgO_6$, welches noch Phenolrk. besitzt. Vff. berichtigen ferner noch die Arbeit von KRANZFELD (s. vor. Seite) in einigen Punkten. (JPCh. [5.] **20**. 5—7. 1/7.) PROSKAUER.

Marpmann, *Über sterilisierte und nichtsterilisierte Injektionen, welche in Glasröhrchen dispensiert sind*. Es wurde beobachtet, dafs verschiedene Salzlsgg., z. B. Morphium hydrochloratum, welche in Glasröhrchen eingeschmolzen sind, mit den Bestandteilen des Glases Umsetzungen eingehen und Abscheidungen liefern. Ähnliches wurde auch bei Strychninsalzen und Arsensalzen beobachtet. Vf. zeigt an, dafs von ihm Kaliglasröhrchen u. Spritzen fabriziert werden, welche leicht desinfiziert werden können. (PCH. **30**. 428—30. 11/7. Gr. Neuhausen.) PROSKAUER.

A. Weller, *Methacetin*. Um für Methacetin — den acetylierten Methyläther der des p-Amidophenols (p-Acetanisidin) — das charakteristische chem. und mediz. Verhalten festzustellen, welches zur Unterscheidung vom Phenacetin ev. angewandt werden soll, hat Vf. einige Unterss. angestellt. Das Methacetin (F. 127°) löst sich in 526 Tln. W. von 15° und in 12 Tln. W. von 100°, mithin ist die Löslichkeit eine 5—7 fach so grofse, als die des Phenacetins. Wl. ist das Methacetin in Bzl. u. swl. in CS_2, PAe. und Ä. Die wss. Lsg. reagiert völlig neutral, l. sich in konz. H_2SO_4 und HCl farblos auf und färbt sich, wie das Phenacetin, sofort mit konz. HNO_3 gelbrot. Vom Antifebrin unterscheidet es sich dadurch, dafs es nicht die Carbylaminrk., sowie die Rk. mit Bromwasser giebt. Sonst teilt das Methacetin die Rkk. mit dem Phenacetin, besonders die von RITSERT, SCHWARZ u. a. vorgeschlagenen, welche alle wegen seiner gröfseren Löslichkeit leichter u. intensiver ausfallen. Betreffs der physiologischen und therapeutischen Eigenschaften weist Vf. auf die Unterss. von MAHNERT (**89**. I. 692) hin. (PZtg. **34**. 418—19. 10/7. [Juli.] Frankfurt a. M.) PROSK.

Max Lange, *Thiol u. Ichthyol*. Vf. hat beide Präparate in ihrer therapeutischen Wirkung verglichen und kann auf Grund der gemachten Erfahrungen das Thiol nur für Surrogat halten, das dem Ichthyol nur oberflächlich ähnlich ist, aber doch in vielen Punkten sich nachteilig von diesem unterscheidet. Für Verbrennungen hat sich besonders ein Ichthyollanolinverband als schmerzlindernd und heilkräftig erwiesen. (MDr. **9**. 2—6. 1/7. Baden-Baden.) PROSKAUER.

Carles, *Lösungsmittel für Naphtol*. Je nach der Anwendung des Naphtols be-

nötigt man stärkerer oder verdünnterer Lsgg. desselben, und fehlt es an Lösungsmitteln, welche es gestatten, aus konz. Naphtollsgg. Verdünnungen herzustellen. Um diesen Mißständen zu begegnen, empfiehlt Vf. eine Seifenlsg., welche vermöge ihres Alkaligehaltes das Naphthol teils in Lsg. bringt, teils wegen ihres Gehaltes an schaumbildendem, saurem Stearat, bez. Oleat suspendiert erhält. Auch eine mit starkem Campherspiritus hergestellte Lsg. hält Vf. für geeignet infolge der verflüssigenden Wirkung, welche Campher nicht nur auf Naphtol in Substanz, sondern auch in wss. Lsg. ausübt. (Rep. de Pharm.; ApZ. 1889. 703; PRu. **28**. 426—27. 2/7.) PROSK.

Karpow, *Zur schnellen Unterscheidung des Guajakols vom Kreosot.* Vf. benutzt hierzu ein ihm von O. M. BITSCHUNSKY mitgeteiltes Verfahren: 2,5 ccm Guajakol löst man in 25 ccm 90%igen A. u. giebt zu 4 ccm dieses Gemisches langsam 10 ccm reine konz. H_2SO_4. Es entsteht hier eine hellrosa Färbung, die sich selbst im Verlaufe einiger Tage nicht verliert, während Kreosot eine braune Färbung giebt. (Diss. Petersb. 1889; PRu. **28**. 423. 2/7.) PROSKAUER.

Eugen Wilbuschewicz, *Histologische und chemische Untersuchungen einer möglichst grofsen Anzahl im Handel zugänglicher oder in Sammlungen vorhandener gelber Chinarinden.* Vf. bestimmte bei 21 Sorten den Feuchtigkeitsgehalt, Aschengehalt, die Rohalkaloide und Reinalkaloide, das Chinin, Cinchonidin, Chinidin, Cinchonin und Chinoidin. Die angewandte Methode zur Ermittelung der Menge des Alkaloidgehaltes war die wenig modifizierte HIELBIG'sche (Kalk- und Säurealkokol-Extraktionsverfahren). Aus den Alkaloidsalzen wurden Chinin u. Cinchonidin mittels Seignettesalz als Tartrate abgeschieden, Chinin als Herapathit gefällt (VRIJ'sches Reagens), und das Cinchonidin aus der Differenz berechnet. Aus dem Filtrate der Tartrate wurde nach PARFENOW (Dorpat 1885) das Chinidin als Jodhydrat abgeschieden, das Filtrat davon mit Chlf. ausgeschüttelt, wobei Cinchonin und Chinoidin im Ausschüttelungsrückstande verbleiben. Das Cinchonin wird durch 50%igen A. gefällt.

Für die guten gelben Rinden, welche grofse Schwankuugen im Aschengehalte zeigen, ist noch der Harzgehalt charakteristisch, welche den vierten Teil der Rohalkaloidmengen ausmachen. Bei den braunen Rinden kommt die Menge des ausgeschiedenen Harzes dem Alkaloidgehalte gleich. Aus der die Resultate zusammenfassenden Tabelle entnehmen wir, dafs der Feuchtigkeitsgehalt aller untersuchten Rinden schwankt von 8,34—11,2%, die Asche von 0,95—3,69% (auf trockene Rinde berechnet), die Rohalkaloide von 2,809% (Ch. regia convol.) bis 6,29% (Ch. rubra). Den höchsten Chiningehalt besafsen Ch. regia plana mit 2,506%, Ch. regia (Calisaya) 2,323%, Ch. Carabaja flava 2,001%, den niedrigsten Gehalt mit 0,196% Ch. regia epid. mit 0,174%, Ch. Calisaya fibrosa, 0,259% Ch. Maracaibo. Das Cinchonidin schwankte von 0,117 bis 1,785%, Chinidin von 0,09—076%, Cinchonin von 0,18—2,56% und das Chinoidin von 0,29—1,73%. China cuprea und Cusco konnten quantitativ nicht untersucht werden. (PRu. **28**. 241—46. 257—62. 273—79. 289—93. 305—10. 321—27. 337—43. 353—59. 369—75. 385—89. 401—4. Dorpat. 16/4. bis 22/6. Pharm. Inst.) PROSK.

Physiologische Chemie.

A. Falck, *Beitrag zur Kenntnifs der Chloratwirkung.* MARCHAND hat 1879 die eigenartige Wirkung der chlorsauren Alkalien festgestellt, später hat v. MERING unsere Kenntnisse über die Methämoglobin bildende Wirkung der genannten Salze wesentlich erweitert. Die hin u. wieder beim Menschen beobachtete Blut zersetzende Wirkung des chlorsauren Kalis konnte bisher nur bei Hund und Katze hervorgerufen werden, beim Kaninchen dagegen gelang der Nachweis des Methämoglobins weder in dem zirkulierenden, noch dem dem Tiere entnommenen Blute, und es erschien daher wünschenswert, noch einen Vers. zu machen, um die Ursache des so verschiedenen Verhaltens von Hund, Katze und Kaninchen aufzuklären.

Die Verss. des Vf.'s ergaben, daſs das Hämoglobin der verschiedenen Blutarten, wenn es gelöst ist, annähernd gleich schnell verändert wird, dagegen nach verschieden langer Zeit, wenn es in den Blutkörperchen eingeschlossen ist. Dieses abweichende Verhalten der einzelnen Blutarten ist gröſstenteils begründet in der den Blutkörperchen eigentümlichen Widerstandskraft, z. T. aber auch darin, daſs bestimmte Bestandteile des Serums, die das Eindringen des Chlorats in die Blutkörperchen beeinflussen können, in dem Blute der Tiere in wechselnder Menge vorhanden sind. Gestützt auf Angaben über die Zus. des Blutes der Versuchstiere, sowie auf die Ergebnisse der Blut-Chloratversuche gelangt Vf. zu dem Schlusse, daſs die hohe Widerstandskraft der Kaninchen gegen die Chloratwirkung, wenn nicht ausschlieſslich, so doch zum groſsen Teil begründet ist, in dem Wasserreichtum, sowie der Serumglobulin- und Gallenarmut des Blutes dieser Thiere. Die Ergebnisse von Thierversuchen haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt, indem sie bewiesen, daſs bei dem Kaninchen die typische Chloratwirkung hervortritt, wenn man durch wasserentziehende Mittel das Blut der Tiere eindickt, damit zugleich den Salz-, Eiweiſs- und Globulingehalt erhöhend, oder durch geeignete Eingriffe den Übertritt der Gallenbestandteile in das Blut begünstigt. (PAr. **45**. 304—44. 5/7.) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

R. Warington, *Der Wert des schwefelsauren Ammoniaks für den Ackerbau.* Die langjährigen Feldversuche zu Rothamsted bei verschiedenartigem Anbau, als auch die kürzeren Verss. zu Woburn mit Gerste und Weizen gaben Aufschlüsse zur Beurteilung der Wirkung von Chilesalpeter und Ammonsulfat. Der Boden zu Rothamsted besteht aus schwerem Lehm mit thonigem Untergrunde, zu Woburn aus fruchtbarem Sande. Aus den Ergebnissen der Verss. an beiden Orten läſst sich zunächst ableiten, daſs der verhältnismäſsige Wert der beiden Düngemittel für die Produktion von Gerste derselbe, als wie ihr gegenwärtiger Marktpreis ist. Auf die Erzeugung von Gerstenstroh ist indes Ammoniaksalz bedeutend weniger wirksam, als salpetersaure Salze, wonach beide Düngemittel denselben Preis haben sollten, wenn man eines durch das andere als Stroherzeuger ersetzt. Verss. mit Hafer zu Rothamsted zeigten, daſs der Ammoniak-N gleich wirksam und sogar in einigen Fällen wirksamer ist, als der Nitrat-N, was indes teilweise dem Umstande zuzuschreiben ist, daſs auf dem Felde, wo fortgesetzt Natronsalpeter gebraucht wurde, der Thonboden so zähe ward, daſs er nicht mehr gehörig zu bearbeiten war.

Bei Weizen wurden mit Ammoniak-N schlechtere Resultate in Rothamsted erzielt, als in Woburn. Überall wurde durch Ammoniak beträchtlich weniger an Stroh, als an Körnern gewonnen.

Die Wirkung der Ammoniaksalze wird durch gleichzeitige Zufuhr von mineralischen Nährstoffen weit mehr als die des Salpeters erhöht. Letzterer setzt offenbar die von Natur im Boden enthaltenen Aschenbestandteile in Freiheit und macht sie verfügbar, weit mehr, als dies durch Ammoniaksalze geschieht. Diese stehen, wenn sie für sich auf Weideland lange angewendet werden, dem Salpeter sehr nach, sind aber, sobald sie mit Kalisalz und Superphosphat verwendet werden, bei gegenwärtigen Preisen dem Salpeter fast gleichwertig. Ähnliches Ergebnis zeigen auch Kartoffeln, während bei Mangoldwurzeln selbst eine reichliche Zugabe von Aschenbestandteilen nicht das Ammoniak dem Nitrat gleichwertig zu machen vermochte.

Ein weiterer Hauptgrund der Verschiedenheit in der Wirkung der beiden Düngemittel liegt in dem Witterungscharakter des Jahres. Ein trockenes, heiſses Jahr ist der Wirkung des Salpeters viel günstiger als den Ammoniaksalzen, dagegen ist eine nasse Jahreszeit den Ammoniaksalzen günstiger, als den Nitraten. Vf. giebt hierfür Belege durch Vergleich des nassen Sommers 1882 mit dem trockenen Sommer 1887. In

einem trockenen Klima kann daher Nitrat besser angewandt werden, als in f feuchten, und Ammoniak umgekehrt. Ammoniaksalze sollten zeitiger angew werden, als Salpeter. Am meisten haben sie Erfolg, wenn sie breitwürfig ausg und untergepflügt werden. So kann man bei Sommerkorn und Kartoffeln h verfahren. (Bied. **18**. 448—53. Juli.) Sac

M. Märcker, *Über den Wert verschiedener stickstoffsammelnder Pflanzen, Versuchen von F. Schirmer-Neuhaus.* Vf. teilt Versuche mit, bei welchen als stoffsammelnde Vorfrucht Boretsch, gelbe Lupinen, weifse Lupinen oder ein Ge von weifsen und gelben Lupinen mit Seradella angebaut wurden. Sämtliche stoffsammler wurden am 20. August in der halben Reife untergepflügt und nach selben Roggen mit einer Düngung von Thomasschlacke und Kainit bestellt. Es sich heraus, dafs der Boretsch als N-Sammler vollständig versagte, während die kung der eigentlichen N-Sammler eine deutlich in die Augen springende und weifse Lupine besonders günstige war. (Bied. **18**. 480—84. Juli.) Sac

G. Thoma, *Die Böden der Riga'schen Stadtgüter Schlofs Lemsal, Försterei L und Försterei Wilkenhof.* Die Arbeit enthält Angaben über die chemische mechanische Beschaffenheit dieser Böden, deren Eigenschaften, Absorptionsver Bonitierung und geologische Abstammung. (LVSt. **36**. 181—95. 4/7.) Sac

E. Wollny, *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Bodenluft.* In früheren Mitteilung hat Vf. den Nachweis gebracht, dafs die CO_2-Produktion im B bei Anwendung von Chloroform-Dämpfen in sehr erheblichem Grade herabge wird, woraus sich der Schlufs auf Mitwirkung niederer Organismen ergab. Di gebnisse dieser Unters. wurden durch Dehérain (**84**. 262) insofern bestätigt, dieser durch Chlf. wenigstens eine wesentliche Verminderung der CO_2-Entwick fand. Hieraus schlofs Dehérain auf eine Mitwirkung von rein anorganischen zessen, neben den durch Chlf. unterdrückbaren organischen Prozessen. Diese Sch folgerung scheint indes dem Vf. insofern nicht gerechtfertigt, als die Möglichkeit liegt, dafs das Chlf. nur eine unvollkommene Wirkung auf die betreffenden Mik austübt und demgemäfs deren Thätigkeit bei Anwendung dieses Mittels nur un ständig aufgehoben wird. Um hierin sicher zu gehen, hat Vf. eine neue Reihe Verss. angestellt, bei welchen die Tötung der Organismen teils durch antisep wirkende Stoffe, teils durch höhere Temperatur bewirkt wurde. Hierdurch ge es, die CO_2-Entwickelung aus dem Bodenmaterial fast vollständig aufzuheben, die Oxydation des C der organischen Stoffe ist sonach ganz wesentlich ein phys gisch-chemischer Vorgang.

In einem sterilisierten, von organischen Stoffen vollständig freiem Boden, beg durch Zuführung nicht gereinigter Luft eine schwache CO_2-Entwickelung. Es wa also organische Stoffe und Organismen in demselben abgelagert, die weiterhin entwickeln. Weiterhin zeigt Vf., dafs die Oxydation der organischen Stoffe in ei gewöhnlichen Boden mit der Menge des zugeführten Sauerstoffs und der Feuchtig zunimmt.

Die Menge der erzeugten CO_2 steigt nicht proportional dem Humusgehalt Bodens, nicht aus Mangel an O, sondern weil die CO_2 selbst anfängt ihre anti tischen Eigenschaften geltend zu machen. Die CO_2-Menge in der Bodenluft ist dann der Menge der organischen Substanz proportional, wenn diese gering ist. A dann, wenn die für den Zersetzungsprozefs wichtigsten Faktoren (W. u. Tempe in einer dem Humusgehalt des Bodens entgegengesetzten Richtung ihre Wirkung tend machen, gelangt die Menge der organischen Substanzen in dem CO_2-Gehalte Bodenluft nicht oder nur unvollständig zum Ausdruck. Die Menge der im Bo vorhandenen freien CO_2 giebt weder für die Intensität der organischen Processe, für die Menge der im Boden vorhandenen humosen Stoffe einen Maafsstab ab.

Von der Thatsache ausgehend, dafs die Jauche eine sehr bedeutende Anzahl v

Mikroorganismen enthält, glaubte Vf. schliefsen zu dürfen, dafs durch Zufuhr dieser Fl. zu schwerer zersetzbaren humosen Stoffen, deren Zerfall beschleunigt und die CO_2-Produktion erhöht wurde. Die Versa. zeigten indes meist das Gegenteil. Die Jauche drückt die Zers. der organischen Stoffe herab, sobald durch die zugeführte Fl. in der in dem Material enthaltenen Salzlsg. ein höherer Konzentrationsgrad herbeigeführt wird, während allerdings dem Zerfall der organischen Substanzen infolge von Jauchendüngung, bei entsprechender Verdünnung oder bei kräftiger Absorption der Salze derselben, Vorschub geleistet wird. (LVSt. **36**. 197—214. 4/7.) SACHSSE.

E. Wollny, *Der Nitrifikationsprozefs in Rücksicht auf die Bodenkultur*. Vf. bespricht zunächst die allgemeinen Bedingungen dieses Prozesses (Gegenwart von nitrifizierenden Mikroorganismen, Durchlüftung des Bodens, Feuchtigkeits- u. Temperaturverhältnisse, Alkalinität), sowie andererseits den Verlust, den der Boden durch Abziehen der Nitrate erleiden kann. Aus dieser Erkenntnis gehen nun die Mittel hervor, welche der Landwirt ergreifen kann, um den Nitrifikationsprozefs in einer solchen Weise zu regulieren, dafs einerseits einem Verlust an N durch Auswaschen von Nitraten vorgebeugt, andererseits die Salpeterbildung ermöglicht und gefördert wird. In Böden, welche von Haus aus mehr oder weniger porös sind, vollzieht sich der Prozefs in normaler Weise, und so weit der Luftzutritt ein genügender ist, nimmt in diesen die Intensität des Prozesses mit der Feinheit des Korns zu, weil in demselben Maafse die Feuchtigkeitsmenge zunimmt, und diese auf eine um so gröfsere Fläche ausgebreitet ist. Andererseits erfordern solche Bodenarten eine ganz besondere Aufmerksamkeit, weil die entstandenen Nitrate infolge der Permeabilität des Erdreichs ungemein leicht ausgewaschen werden. Aus diesem Grunde wird der Landwirt danach trachten müssen, einerseits die Nitrifikation innerhalb gewisser Grenzen zu beschränken und andererseits der Abfuhr der Nitrate thunlichst zu begegnen. Auf porösen Bodenarten läfst sich ersterer Zweck durch Walzen und Vermischen der Ackererde mit feinkörnigen Bodenarten, wodurch die Durchlässigkeit des Bodens verringert wird, sowie durch tieferes Unterbringen der betreffenden Düngemittel erreichen. Durch letzteres wird eine Verminderung in der Intensität der Nitrifikation erzielt. Auch öftere, aber nicht allzu starke Düngung ist zu empfehlen.

Sehr thonige Böden, die der Luft nur wenig zugänglich sind, müssen entwässert und in einen krümeligen Zustand übergeführt werden. Man erreicht dies durch Bearbeitung des Bodens bei einem mittleren Feuchtigkeitsgehalte, durch Pflügen in schmalen Furchen, sowie durch ergiebige Düngung mit Ätzkalk, oder durch Mischung mit grobkörnigen Bodenarten und durch Behäufelung der in Reihen angebauten Gewächse. Gyps, Kalisulfat und Kalkcarbonat beschleunigen im Boden die Salpeterbildung.

Ein vorzügliches Mittel zur Ansammlung gröfserer Nitratmengen im Boden bietet die Brache. Durch dieselbe wird der Boden wärmer und feuchter erhalten, wodurch die Bildung von Nitraten begünstigt wird, die aufserdem nicht von der Vegetation in Anspruch genommen werden. Die Vermehrung der Sickerwässer im Boden infolge der Brache kann indes leicht einen Verlust an Salpetersäure bewirken, und zwar in um so gröfserem Umfange, je länger der Boden im nackten Zustande liegen bleibt, und je gröfser seine Permeabilität ist. Daher sind bezüglich der Anwendbarkeit der Brache sowohl die physikalischen Eigenschaften des Bodens, als die klimatischen Verhältnisse in Betracht zu ziehen. Wird die Brache nach Früchten gehalten, welche den Boden bis in gröfsere Tiefen austrockneten, so wird in der Mehrzahl der Fälle auf allen Böden keine Auswaschung von Nitraten zu befürchten sein, weil die atmosphärischen Niederschläge ausschliefslich zur Wiederanfeuchtung des Erdreichs dienen. Sobald aber der Boden bei Eintritt der Brachezeit bereits gröfsere Feuchtigkeitsmengen in sich schliefst, wird ein gröfserer oder geringerer Verlust nicht zu vermeiden sein. Besonders sind es sandige und ähnlich beschaffene Böden, welche durch Aus-

waschung von Nitraten die gröfste Einbufse erleiden. Solche Boden sollten daher möglichst unter einer Pflanzendecke gehalten oder nur einer kurzen Brachhaltung unterzogen werden, wenn der Boden nicht vorher durch eine stark verdunstende Vegetation bis in gröfsere Tiefen ausgetrocknet ist. Auch auf bündigem u. humusreichem Boden können die Verluste an Nitraten beträchtlich werden, sobald dem Sommer, während dem der Boden brach gelegen, ein nasser Winter folgt. WARINGTON empfiehlt daher dort, wo nackte Brache eine Notwendigkeit ist, im Juli oder August Senf oder ein anderes sich möglichst schnell entwickelndes Grüngewächs zu bauen und dasselbe vor der Herbstsaat unterzupflügen, wodurch die Nitrate als organischer N festgelegt werden sollen.

Im Anschlufs hieran erörtert Vf. weiter die Frage nach den Einfluſs der verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturen auf die Salpetersäure im Boden. Man wird hier schliefsen dürfen, dafs der Nitrifikationsprozefs im Boden bei dem Anbau von (kurzlebigen) Ackergewächsen wesentlich beschleunigt, hingegen bei der Kultur perennierender Pflanzen beträchtlich vermindert wird. Dagegen werden die vorhandenen Nitrate bei den vieljährigen Futtergewächsen besser verwertet und besser vor dem Auswaschen geschützt als bei den Ackerpflanzen. Für die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerungen sprechen die Resultate verschiedener Unterss., von denen Vf. speziell noch die von JOULIE, DEHÉRAIN u. a. bespricht. (NZRb. **23**. 1—7. 3/7. 13—15. 10/7.)

SACHSSE.

E. Gatellier, L. L'Hote und **Schribaux**, *Über das Wachstum des Weizens.* In Fortsetzung ihrer früheren Unterss. (**89**. II. 160) teilen Vff. die Erträge mit, welche sie aus verschiedenen, durch Kreuzung bekannter Sorten erzeugten Varietäten erhalten haben. (Cr. **108**. 1320—21. [24/6.*].)

SACHSSE.

Wagner, *Über exakte Düngungsversuche.* Es wurden Verss. fortgesetzt, welche über die relative Wirkung der Phosphorsäure verschiedener Handelsphosphate Aufschlufs geben sollten. Es ergab sich zunächst folgendes: Setzt man die dreijährige Wirkung der löslichen Phosphorsäure = 100, so erhält man für die dreijährige Wirkung der Phosphorsäure

im Thomasmehl (Feinmehl)	78,	im Knochenmehl	30,
im Thomasmehl (Grobmehl)	57,	im Coprolithenmehl	17,
im rohen Peruguano	38,		

die Knochenmehlphosphorsäure ist also unter den bei den Vers. obwaltenden Verhältnissen (humusarmer Lehmboden, Verteilung des Knochenmehls bis auf 20 cm Tiefe, Kultur von Lein, Roggen, Rübsen, Senf, Erbsen) nur halb so schnell zur Wirkung gekommen, als die Thomasmehlphosphorsäure, und es bleibt zu prüfen, ob die Wirkung der Phosphorsäure sich beschleunigen läfst, durch gröfsere Feinmahlung, durch Fermentieren, durch Anwendung eines humusreicheren Bodens oder durch weniger tiefes Unterbringen. Über die beiden ersten Fragen wurden bereits Verss. eingeleitet, die für die Wirkung des staubfeinen Knochenmehls 2, für die des fermentierten Mehls rund 6 ergaben, die des gewöhnlichen Knochenmehl = 1 gesetzt.

Ferner wurden Verss. über den relativen Wirkungswert des Kalkpräzipitats, des Redondophosphats und der im Doppelsuperphosphat enthaltenen in W. unl., in Citrat l. Phosphorsäure angestellt. Das Resultat war: Kalkpräcipitat (dreibasisch) 51, desgl. (zweibasisch) 94, Redondophosphat 11, citratlösliche Phosphorsäure 97, die Wirkung der in W. l. Phosphorsäure = 100 gesetzt. Unter derselben Voraussetzung war ferner die Wirkung von Thomasschlacke in Form von Staubmehl 87, Feinmehl 72, Grobmehl 11, Normalmehl (mit 80% Feinmehl) 58, Patentphosphatmehl (80% Feinmehl) 52. Verss., welche über die Frage eingeleitet sind, welche Wirkung hat die im Herbst in den Boden gebrachte Superphosphat- und Thomasphosphorsäure im Verhältnis zu der im Frühjahr unmittelbar vor der Einsaat von Sommergetreide in

den gleichen Boden gebrachten Phosphorsäure desselben Phosphats, lassen erkennen, daſs das im Herbst gegebene und während der Wintermonate mit dem Boden in Berührung gebliebene Superphosphat an Wirkung nichts verloren, während das Thomasmehl an Wirkung gewonnen hat.

Verss. mit verschiedenen Thomasmehlen von gleichem Gehalt an Feinmehl zeigten, daſs die Löslichkeit der Thomasschlacke eine sehr verschiedene sein kann, und daſs diese durch Düngungsversuche festgestellte Löslichkeit in einem sich recht gut deckenden Verhältnis zu der in 10% Essigsäure l. Menge des freien Kalks der Thomasschlacke steht.

Aus den Resultaten von Verss. über das Kalidüngungsbedürfnis der Kulturpflanzen hebt Vf. hervor, daſs dieses selbst unter sehr nahestehenden Gewächsen sehr verschieden ist. Unter sonst gleichen Verhältnissen konnte z. B. der Weizen nur 48 Tle. Erntemasse hervorbringen, während der Hafer 100 hervorbrachte, und erst durch Zuführung von ll. Kali konnte der Weizen befähigt werden, den Ertrag ebenfalls auf 100 zu erhöhen. Sodann ist zu erwähnen, daſs die Kalidüngung einen ganz entschiedenen Einfluſs auf die Ausbildung der Körner äuſsert. (ChJ. **12**. 278—79. 15/6.)

SACHSSE.

F. W. A. Woll, *Über die Zersetzung organischer Ammoniakverbindungen in Silofuttermitteln.* Bei seinen Unterss. über die Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten fand KELLNER, daſs bei der Gärung wasserreicher Futtermittel unter Luftabschluſs kein merkbarer Stickstoffverlust stattfindet. Die bis dahin beobachtete, oft sehr beträchtliche Verminderung des Stickstoffes beruht auf einer Verflüchtigung von Stickstoffverbb. während des Trocknens. Vf. zeigt nun im Gegenteil, daſs beim Trocknen gegorener pflanzlicher Stoffe in der Regel kein N-Verlust durch flücht. organischer Ammoniaksalze eintritt. Der Verlust reichte in keinem Falle hin, den Verlust an N, der beim Einmieten von Futterpflanzen eintritt, zu decken. Wenn Vorsichtsmaſsregeln getroffen waren, um jedmöglichen Verlust von organischen NH_3-Verbb. beim Trocknen von Mais-Kleeensilage und Mais zu verhüten, so wurden ähnliche Verluste an N gefunden, wie sie schon von früheren Versuchsanstellern konstatiert worden waren. (LVSt. **38**. 161—79. 4/7.)

SACHSSE.

E. F. Ladd, *Über den Einfluſs des Futters auf die Zusammensetzung der Butter.* Die Kühe erhielten zum Teil aus Knäul- und Timotheegras bestehendes Heu, teils Roggenschrot, Weizenkleie oder Leinkuchen. Das meiste Fett pro Tag wurde bei Leinkuchen produziert, obgleich der höchste Milchertrag bei der Kleienfütterung erzielt war. Auch die Zus. der Butter und des Butterfettes wurde festgestellt, wobei sich verschiedene Differenzen ergaben, welche offenbar mit der Verschiedenartigkeit des Futters im Zusammenhange standen. Die Resultate der Roggenschrotfütterung waren von denen der Weizenkleie kaum verschieden, wogegen der Leinkuchen einen deutlichen Einfluſs auf die Beschaffenheit der Butter ausgeübt hat. Aus der Jodzahl geht hervor, daſs der Gehalt der Butter an Olein um reichlich 3,5% zugenommen hat, während die Viscosität der Seifenlösung von 63 auf 102, das eine Mal, von 151 auf 285 das andere Mal stieg und damit ebenfalls eine Veränderung der Zus. der Butter erkennen lieſs. (BIED. **18**. 476—80. Juli.)

SACHSSE.

J. König, *Untersuchungen von verschiedenen Grünfutterstoffen (Sorghum, Hirse, Mais, Beinwell, wilder Wicke), und von Bucheckern und Bucheckernkuchen.* Vf. teilt die Analysen der genannten Futterstoffe in mehreren Tabellen mit, auf die wir hier verweisen müssen. Der Pferdezahnmais ist nach diesen Zahlen im grünen Zustande reicher an Zucker als Zuckerhirse und anderen Hirsearten. Die wilde Wicke enthält im reifen Zustande nicht mehr Protein als Kleeheu oder gutes Wiesenheu. Der Futterwert der Bucheckern liegt vorzugsweise in den Kernen, während die Schalen fast nur aus holziger M. bestehen, welche kaum nutzbare Nährstoffe enthält. (BIED. **18**. 498 bis 500. Juli.)

SACHSSE.

A. Stutzer, *Heu von Stechginster (Ulex europäus).* Dasselbe enthält I im lufttrocknen, II im völlig trocknen Zustande:

	I	II
Fett	2,27	2,67
Protein	9,61	11,31
Holzfaser	43,84	51,57
N-freie Extraktstoffe .	27,33	32,16
Mineralstoffe	1,95	2,29
Wasser	15,00	—

Die Verdaulichkeit des Proteïns ist günstig. Von demselben waren 79,5% verdaulich, doch müssen die harten Stengel zerquetscht und genügend zerkleinert werden. Der zu dem Verdauungsversuche angewandte Ginster war gemahlen und gesiebt worden. (Bied. **18.** 500. Juli.) Sachsse.

Patente.

Solvay & Co., Brüssel. *Behandlung kalkreicher Phosphate mittels schwefliger Säure.* Kalkreiche Rohphosphate, besonders der bei Ciply in der Umgegend von Mons in der sog. braunen Kreide *(terrain danien)* vorgefundene Ciplyt, werden mit einer ihrem Gehalt an kohlensaurem Kalk entsprechenden Menge Calciumdisulfitlg. behandelt, wodurch der kohlensaure Kalk in Lsg. geht, während das Disulfit in Monosulfit umgewandelt wird. Hierauf wird so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Fl. die ursprüngliche Dichte wieder erlangt hat. Hierbei wandelt sich die Hälfte des Monosulfits wieder zu Disulfit um, welches in Lsg. geht. Hierdurch resultiert die ursprüngliche Disulfitlauge u. ein Rückstand, der aus Calciumphosphat und Calciummonosulfit besteht. Die Disulfitlauge wird von neuem verwendet und aus dem Rückstand das spez. leichtere Calciumsulfit vom schwereren Calciumphosphat durch Abschlämmen oder Abwaschen mit W. getrennt. Das Calciumphosphat wird in wss. schwefliger Säure gelöst und aus der Lsg. in bekannter Weise als in Citrat lösliches Phosphat niedergeschlagen. (Pbl. **10.** 293; DRP. 46 834. 8/5. 87.)

Solvay & Co., Brüssel. *Behandlung kalkreicher Phosphate mittels schwefliger Säure.* Das vorstehend unter No. 46 834 beschriebene Verfahren wird dahin abgeändert, daſs man durch das eventuell zuvor durch Waschen mechanisch angereicherte Rohphosphat *(Ciplyt)* schweflige Säure in Ggw. von nur so wenig W. leitet, daſs sich nur unl. Calciummonosulfit aus dem dem Calciumphosphat beigemengten Carbonat bilden kann. Das gebildete Monosulfit wird vom spezifisch schwereren Phosphat durch Abschlämmen mechanisch getrennt. An Stelle von schwefliger Säure kann bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren auch ein Gemenge derselben mit Luft oder anderem sauerstoffhaltigem Gase treten, infolge dessen anstatt Monosulfit vielmehr Sulfat gebildet wird, welches in gleicher Weise wie oben angegeben, vom Phosphat mechanisch getrennt wird. (Pbl. **10.** 293; DRP. 46 835. 8/5. 87.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von braunen direkt färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun.* Läſst man die Diazoverbb. von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidoazobenzol, -toluol, -xylol oder die Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Dianisidin an Stelle der im Hauptpatent angewandten Mono-, bezw. Disulfosäuren dieser Körper auf die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe einwirken, so erhält man spritlösliche braune Farbstoffe, welche durch Sulfurieren wasserlöslich gemacht werden. Diese zeigen dieselben Eigenschaften, wie die nach dem Verfahren des Hauptpatents dargestellten Farbstoffe. (Pbl. **10.** 298; DRP. 47 066. 24/12. 87. — I. Zus.-Patent zu 46 804.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von gelben bis braunroten direkt färbenden Farbstoffen aus Bismarckbraun.* Farbstoffe von gleicher

ıce und gleichen Eigenschaften wie im Hauptpatent werden erhalten, wenn die ›verbb. der Amidoazonaphtaline und deren Mono- und Disulfosäuren mit Bis-ɛbraun (Triamidoazobenzol) kombiniert werden. Unter Amidoazonaphtalinen hierbei diejenigen Amidoazokörper zu verstehen, welche durch Einw. der Diazo-› von α- und β-Naphtylamin auf α-Naphtylamin entstehen.
Diejenigen Farbstoffe, welche sich von den Disulfosäuren des Amidoazonaphtalins ›n, geben ll. Prodd., während diejenigen der Monosulfosäuren meist schwer h sind. (Pbl. **10**. 298; DRP. 47 067. 10/2. 88. — II. Zus.-Patent zu 46 804. 87.)

Brin's **Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft** und **L. Chapman**, ıught, Mansions in der Stadt Westminster, Großbritannien. *Apparat zur Ge-ung von Sauerstoff u. Stickstoff aus atmosphärischer Luft.* Der Apparat dient Entwickelung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft mittels Bariumoxyd; der-unterscheidet sich von den bisher bekannten durch die stehende Anordnung der ten in einem gemeinschaftlichen Wasser- oder Luftmantel. Die Beheizung ge-ht mittels gasigen Brennmaterials, dessen Brenner in dem oberen Teile des Re-raumes angeordnet sind, so daſs die heiſsen Verbrennungsprodd. in Berührung den Retortenwandungen zunächst nach unten ziehen, um dann durch in dem ıer- oder Luftmantel befindlichen Feuerrohre wieder nach oben und in die Esse führt zu werden. Die Patentschrift beschreibt noch einige Details betreffs des ängens und des Verschlusses der Retorten. (Pbl. **10**. 358. DRP. 46 730 . 1888.)

Belvay & Co., Brüssel, *Darstellung von Chlor und Chlorkalk.* Das Chlor wird ä Erhitzen von Metallchlorüren, besonders von Chlorcalcium in Mischung mit r calciniertem Thon dargestellt. In letzterem Zustande soll der Thon besonders ur Erzeugung von Chlor geeignet sein, wobei die Entstehung von Salzsäure auf inimum reduziert wird. Das Gemisch wird in einem schachtförmigen Ofen er-, in dessen mittlerer Höhe ein Kranz von Rohrstutzen Kohlenoxyd zuführt, und essen unterem Teile ein Luftstrom sich nach oben bewegt. In dieser Zone des soll die vollständige Verbrennung des Kohlenoxyds bewirkt werden. Die stärkste wird demnach unmittelbar darüber vorhanden sein, in welcher Zone die voll-ge Zersetzung des Chlorcalciums bewirkt werden soll. Andererseits würde sich, ich diese Zersetzung bis in die Verbrennungszone des Kohlenoxds hinzöge, eine Verb. von nascierendem Chlor und Kohlenoxyd stattfinden, infolge dessen Ausbeute an Chlor stark herabgedrückt würde. Die im Ofen aufsteigenden Zer-agagase sollen an die von oben eingeführte Mischung deren Wärme abgeben u. für den Zersetzungsprozeſs vorwärmen, während die aus der Verbrennungszone unteren Teil des Ofens herabsinkende u. vollständig zersetzte Mischung zur ung des aufsteigenden Luftstromes dient und dabei gleichzeitig behufs gefahr-Entnahme aus dem unteren Teile des Ofens abgekühlt wird. An Stelle des lenoxyds kann auch mit zu Staub zerkleinertem, festem Brennstoff beladene Luft en Ofen eingeblasen werden.
Die Absorption des mit geringen Mengen Kohlensäure gemischten Chlors ge-eht durch Kalkmilch, da die beigemengte Kohlensäure der Erzeugung von hoch-ntigem trockenem Chlorkalk hinderlich ist. Der flüssige Chlorkalk wird mit den ingen Mengen sich zuerst aus dem erhitzten Gemisch von Chlorcalcium u. Thon paltender Salzsäure zers.; das so erhaltene konz. Chlorgas dient zur Erzeugung trockenem Chlorkalk auf dem gewöhnlichen Wege oder zur Verstärkung von tels verd. Chlorgases erzeugtem unvollkommenen Chlorkalk. (Pbl. **10**. 358. DRP. 204. 12/6. 88.)

G. Borsche und **F. Brünjes**, Leopoldshall-Staſsfurt. *Überführung von Chlor-ium in Chlormagnesium und kohlensauren Kalk.* Magnesia wird in einer Lsg. Chlormagnesium, Chlorkalium, Kochsalz oder Salmiak oder in einem Gemenge ser Salzlösungen, welche das Zerfallen des Hydrocarbonates der Magnesia mit mehr 2 Mol. Wasser verhindern, mit Kohlensäure behandelt. Das so erhaltene Hydro-rbonat $MgCO_3 + 3$ aq setzt sich mit Chlorcalcium glatt ohne weitere Zufuhr von hlensäure zu Chlormagnesium und kohlensaurem Kalk um. Beide Prozesse lassen ch in der Weise leicht vereinigen, daſs man Magnesia, etwa 20 Teile, so lange mit 3 Teilen Chlormagnesium behandelt, bis die Bildung des Oxychlorids vor sich geht,

Chlorcalciumlauge hinzufügt und Kohlensäure einleitet. (Pbl. **10**. 341. DRP. 46 727. 3/5. 88.)

Aktiengesellschaft Brin's Oxygen Company Limited, Connaught Mansions, Westminster, England. *Verbessertes Bleichverfahren.* Das Verfahren besteht darin, daſs man bei der Chlorbleiche die Einw. des Chlors auf das Bleichgut in Ggw. von Sauerstoff vor sich gehen läſst, und zwar in der Weise, daſs man einen langsamen Strom von Sauerstoffgas entweder unter das gasförmige Chlor sich mischen läſst oder in das aus gechlorten Bleichsalzen gebildete und das zu bleichende Gut enthaltende Bad unter Umrühren einleitet.

Da sich der Sauerstoff hierbei aktiv beteiligt, so wird die Einwirkungsdauer des Bleichmittels bedeutend gekürzt und am Chlorbleichmittel erspart. (Pbl. **10**. 343; DRP. 46 811. 25/5. 88.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung von Farbstoffen aus Tetraxodiphenyl- oder Tetraxoditolylsalzen.* Ersetzt man in dem Verfahren des Patents No. 40 954, 43 493 und 45 342 die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtolsulfosäure des Patents No. 45 776, so entstehen blau- und rotviolette Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren teils durch reinere Töne, teils durch gleichmäſsigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen. (Pbl. **10**. 298; DRP. 47 903. 29/3. 88. — III. Zus.-Patent zu 40 954. 28/1. 86; **88**. 238. und II. Zus.-Patent zu 45 342; **89**. I. 239.)

Dahl u. Co., Barmen. *Trennung der durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin bei höherer Temperatur entstehenden Thio-p-toluidine mittels Alkohols und Darstellung einer Sulfosäure aus dem in Spiritus schwer löslichen Teile derselben.* Werden 2 Tle. p-Toluidin mit 1,2 Tln. Stangenschwefel zusammengeschmolzen und zuerst auf 190°, dann auf 250° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, so entsteht ein geschwefeltes Prod., welches aus einem in h. A. ziemlich leicht und einem schwer löslichen Thio-p-toluidin besteht. Der bei der Extraktion mit A. bleibende Rückstand besitzt eine hellgelbe Farbe; er löst sich in konz Salzsäure und wird durch W. wieder in hellgelben Flocken vom F. 236° abgeschieden.

Dieser Anteil wird durch Einw. von 20—30%iger rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur in eine Sulfosäure übergeführt, welche durch Diazotieren und Kuppeln mit Naphtolen etc. sehr brauchbare Farben liefert. (Pbl. **10**. 3/3; DRP. 47 102. 10/6. 88.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Neuerungen in den durch die Patente No. 38 802 und 40 247 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben, aus einer neuen Naphtoldisulfosäure.* Wird in den Patenten No. 38 802 und 40 247 an Stelle der daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren die Naphtoldisulfosäure des Patents No. 45 776 gesetzt, so entstehen Farbstoffe, welche dieselben Eigenschaften besitzen wie diejenigen des Patents No. 46 971 . (Pbl. **10**. DRP. 47 136. 29/3. 88.)

Notizen.

Versuchsstation Nordkarolina, *Über das Verhältnis der Meteorologie u. einiger physikalischen Eigenschaften des Bodens zum Pflanzenwachstum.* (Rep. of the Superintendent of farm of the North Carolina Agric. Exper. Station for 1887. Raleigh 1888. — 107 Seiten u. 1 Tafel mit Kurven; Bied. **18**. 435.)

C. Rambousek, *Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelsorten.* (Landw. Ztg. Westfalen u. Lippe **45**. 74; Bied. **18**. 502.)

J. Nessler, *Über die Wirkung des Bodens und der Düngung auf die Verbrennlichkeit des Tabaks.* (Wchbl. d. badisch. landw. Vereins 1889. 175; Bied. **18**. 488.)

C. Kraus, *Über die Wirkung der Erdbedeckung auf das Wachstum der Hopfen-Reben.* (ABH. 1888. 1713; Bied. **18**. 487.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 9. 31. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Cailletet und E. Colardeau, *Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes.* Um zu entscheiden, ob beim kritischen Punkte die untersuchte Fl. vollkommen in den Gaszustand übergeht, oder ob dieselbe nicht noch oberhalb dieser Temperatur bestehen bleibt, haben Vf. folgenden, sehr bemerkenswerten Versuch angestellt. In einer Glasröhre wurde über Quecksilber Kohlensäure verflüssigt; in erstere selbe war ein wenig Jod hineingebracht, welches von der flüssigen CO_2 mit violetter Farbe gelöst wurde. Als nun die Temperatur der Röhre bis zum kritischen Punkte (31°) stieg, verschwand der Meniskus unter den gewöhnlichen charakteristischen Erscheinungen, während die rote Färbung in dem vorher von der Fl. eingenommenen Teile erhalten blieb. Der obere Teil der Röhre war nach wie vor farblos, und dort, wo der Meniskus verschwunden war, stufte sich über eine Strecke von einigen Millimetern die Färbung ab. Hieraus schliefsen Vff., dafs der Flüssigkeitszustand auch oberhalb der kritischen Temperatur bestehen bleibt; zu demselben Resultate führt auch die Beobachtung, dafs die Kurve, welche die Abhängigkeit des Druckes in einem konstant bleibenden Raume von der Temperatur darstellt, oberhalb des kritischen Punktes davon abhängig ist, einen wie grofsen Raum im Verhältnisse zum ganzen die flüssige CO_2 beim kritischen Punkte einnimmt.

Die Annahme Jamin's, dafs beim kritischen Punkte Gas und Fl. das gleiche spez. Gewicht besitzen, und dafs aus diesem Grunde eine Mischung beider eintritt, ist nach den Messungen, welche Vff. mit grofser Sorgfalt an CO_2 angestellt haben, nicht zutreffend; sie finden die D. der flüssigen CO_2 und ihres gesättigten Dampfes auch beim kritischen Punkte etwas verschieden. Hingegen erblicken sie in der bekannten Erscheinung, dafs einzelne Fll., die sich gegenseitig nur teilweise lösen, bei einer bestimmten Temperatur sich plötzlich mischen (z. B. Amyl- und gewöhnl. A.), ein vollkommenes Analogon zu den Erscheinungen des Überganges aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Sie konstatierten, dafs auch den genannten beiden Fll. im Augenblicke ihrer Mischung eine verschiedene D. zukommt. Vff. sind der Ansicht, dafs ähnlich auch beim kritischen Punkte Gas und Fl. sich gegenseitig in jedem Verhältnisse lösen. Je nachdem beim kritischen Punkte mehr oder weniger Fl. sich in dem darüber befindlichen Gas „gelöst" hat, soll die homogene Mischung mehr die Eigenschaften einer Fl. oder eines Gases besitzen. (Cr. **108.** 1280—85. [24/6*.] Paris.) Nernst.

G. F. Rudolf Blochmann, *Über die elektromotorischen Kräfte von Ketten mit gemischten Salzlösungen.* Vf. hat eine Anzahl Ketten untersucht, die nach dem Typus des Daniell'schen Elementes zusammengesetzt waren. Die Messungen geschahen mittels eines Hankel'schen Goldblattelektrometers, welches eine Ablesung bis auf etwa $^1/_{100}$ Volt gestattete. Für drei Kombinationen, bei denen die beiden Pole des Elementes vom Nitrat, Chlorid und Sulfat des Zinks, resp. Kupfers bespült wurden, und die Salzlösungen überall die Konzentration 1 : 50 Molekülen W. aufwiesen, ergaben sich die elektromotorischen Kräfte zu 0,867, 1,094 und 1,104 Volt. Als Normalelement diente das von Clark angegebene, dessen elektromotorische Kraft Vf. irrtümlich zu 1,457 annimmt. (Nach neueren Messungen beträgt dieselbe 1,433 Volt; die Zahlen des Vf.'s sind daher um 1,7% zu verkleinern. D. Ref.). Als die Konz.

1 : 250 gewählt wurde, ergaben sich die Werte 0,740, 0,982 und 1,102, und bei Anwendung der Acetate des Cu und Zn 1,129.

Aufserdem wurden auch eine Anzahl Kombinationen untersucht, bei denen der Kupferpol von einem Gemische zweier Cu-Salze, und der Zinkpol von einem äquivalenten Gemische der beiden entsprechenden Zn-Salze umspült wurde. Bei Mischungen der Sulfate und Chloride, sowie der Sulfate und Acetate traten nahezu die dem Verhältnisse der angewendeten Salzmengen entsprechenden Mittelwerte der elektromotorischen Kräfte der Einzelelemente auf. In den Fällen, wo dies nicht der Fall ist, vermutet Vf. eine gegenseitige Einw. der beiden in Lsg. befindlichen Salze. (W. **37**. 564—75. Leipzig.) NERNST.

J. Stefan, *Über die Diffusion von Säuren und Basen gegen einander*. Wenn man eine Säure und eine Base in einem Cylinder vorsichtig übereinander schichtet, so dafs die beiden Lsgg. sich mit scharfer Trennungslinie berühren, und das Ganze mit Lackmus färbt, so verschiebt sich infolge der gegenseitigen Diffusion und Neutralisierung allmählich die Trennungsfläche zwischen Blau und Rot, und zwar wächst, wenn die Konzentration der Säure eine gewisse Gröfse übersteigt, das rote, im anderen Falle das blaue Gebiet. Vf. wendete zur Ausführung dieser Verss. zwei Röhren von 12 cm Länge und 0,7 cm innerem Durchmesser an; die einander zugekehrten Enden waren eben abgeschliffen, die anderen durch aufgekittete Glasplatten verschlossen. Nachdem die beiden Röhren mit der Säure und Basis gefüllt waren, wurden sie mit den abgeschliffenen Enden übereinander geschoben und mittels eines Fernrohres und einer auf die Röhren eingeätzten mm-Teilung die Wanderung der Trennungsfläche gemessen. Unter der näherungsweise gültigen Annahme, dafs durch die Ggw. des sich bildenden Salzes die Diffusionskonstanten der Säure und Basis nicht geändert werden, stellt Vf. die allgemeinen Differentialgleichungen für das beschriebene Phänomen auf und integriert sie für den von ihm beobachteten Fall.

Vf. hat nun die Konzentrationen aufgesucht, bei denen die Trennungsfläche ihren Ort beibehält, und somit Säure und Basis einander gerade das Gleichgewicht halten. Für diesen Fall findet Vf. durch Rechnung die Beziehung:

$$a\sqrt{k} = a'\sqrt{k'},$$

wo a, a' und k, k' Konzentration und Diffusionskonstante der Säure und Basis bedeuten. Man hat demnach so ein Mittel, die relativen Diffusionskonstanten zu bestimmen. Thatsächlich findet Vf. auch für Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak Zahlen, die ungefähr den von SCHEFFER (**88**. 993) ermittelten proportional sind. (MCh. **10**. 201—19. [11/4.] Wien.) NERNST.

E. Duter, *Elektrolyse des destillierten Wassers*. Die zu den Verss. dienenden Glasröhren, welche das destillierte W. enthielten, machten selbst nach mehreren Monaten das W. nicht alkalisch. Die elektromotorische Kraft war sehr beträchtlich und betrug immer nahezu 100 Volts. Als Elektroden wurden benutzt: Eine Anode und eine Kathode aus Platin; Anoden aus Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Kathode aus Platin; Anode aus Platin, Kathoden aus Zinn, Wismut, Kupfer, Blei, Quecksilber, Aluminium etc. In dem ersten Falle, wenn die Kathode aus einem feinen Faden besteht, während die Anode ein breites Plättchen ist, giebt die Elektrolyse des W. während mehrerer Tage nur Wasserstoff. Nach Verlauf dieser Zeit fängt der O an dem positiven Pole zu erscheinen, aber sein Volumen ist immer weniger, als die Hälfte des H. Das W. erhält dabei eine schwach saure Rk.

In dem zweiten Falle werden die Anoden angegriffen, es bilden sich zuerst die Monoxyde, später höhere Oxyde. Läfst man aber die Elektrolyse mehrere Monate fortgehen, so reduziert sich wieder das den positiven Pol umgebende Metalloxyd teilweise. Diese Umwandlung verlangt für das Ni und Co ungefähr zwei Monate, fängt

aber bei dem Eisen nicht vor 7—8 Monaten an. In dem dritten Falle, wenn die negative Elektrode aus einem anderen Metalle als Platin besteht, sieht man gegen die Erwartung, daſs dieses sich oxydiert und dabei H entwickelt. Diese Erscheinungen führen auf die Vermutung, daſs sich am negativen Pole Metallhydrüre bilden, welche das W. unter Bildung von Oxyd und Entwickelung von H zerstören. (Cr. **109**. 108—9. [15/7.*].) SACHSSE.

N. Piltschikoff, *Änderungen der Stromintensität während der Elektrolyse.* Eine elektromotorische Kraft wurde durch eine elektrolytische Zelle (z. B. Zn, $ZnSO_4$, Au) und ein empfindliches Galvanometer geschlossen. Nachdem die Elektrolyse bei schwachem Strome einige Zeit vor sich gegangen war, wurde die Strom liefernde Batterie kommutiert, worauf dann die Galvanometernadel sich unregelmäſsig einstellte. (Cr. **109**. 135—37. [22/7.*].) NERNST.

Woukoloff, *Über die Löslichkeit der Kohlensäure in Chloroform.* Die Arbeit bildet eine Fortsetzung früherer Unters. des Vf's. (**89**. I. 660). Die folgenden Zahlen, welche die Resultate der Beobachtungen geben, gelten unter der Voraussetzung, daſs die CO_2 streng dem MARIOTTE'schen Gesetze folgt, daſs der aus den Chloroformdämpfen und der CO_2 resultierende Gesamtdruck die Summe der Partiärdrucke ist, und drittens unter Vernachlässigung der Veränderung, welche das Volumen des Chlf's. unter dem Einflusse des gelösten Gases erfährt. Aus den Angaben ersieht man, daſs reine CO_2 bei ihrer Lag. in Chlf. bei 13° nicht ganz streng dem DALTON'schen Gesetze folgt, daſs aber die Abweichungen sehr gering sind. Die CO_2 wird etwas mehr absorbiert, als das Gesetz angiebt. Die Zahlen unter P bedeuten den Druck in Millimetern, unter A die Lösungskoeffizienten, S giebt den Quotienten $\frac{A}{P} : \frac{A_0}{P_0}$, das DALTON'sche Gesetz verlangt, daſs derselbe = 1 ist.

P	A	S	P	A	S
36,57	0,20376	1	441,95	2,54486	1,0335
73,22	0,40927	1,0032	479,29	2,758	1,0327
109,62	0,62016	1,0153	515,39	2,96986	1,0342
144,93	0,83034	1,0282	552,13	3,17998	1,0337
182,75	1,0449	1,0261	589,2	3,39003	1,0326
218,95	1,25608	1,0296	625,29	3,6006	1,0335
255,48	1,4675	1,0309	660,9	3,81068	1,0348
293,15	1,6847	1,0314	694,98	4,01633	1,0372
330,1	1,89917	1,0325	730,31	4,22446	1,0382
367,64	2,1156	1,0328	762	4,43757	1,045
404,4	2,33103	1,0345			

(Cr. **109**. 62—63. [8/7.*].) SACHSSE.

S. Young, *Über die Dampfspannungen des Chinolins.* (JCh. **55**. 483—85. — C. **89**. II. 176.) ARENDT.

S. Young, *Dampfspannungen und spezifische Volume ähnlicher Verbindungen von Elementen mit Bezug auf die Stellung dieser Elemente im periodischen Systeme.* (JCh. **55**. 486—521. — C. **89**. II. 176.) ARENDT.

S. Pagliani, *Über einige Ableitungen aus der Theorie von J. H. van't Hoff, über das chemische Gleichgewicht in Systemen, welche in verd. Lösungen enthalten sind. Zweite Mitteilung.* (Erste Mitteilung siehe **89**. I 834.) (A. Tor. **24**. 527—51. [7/4.*] Turin.) BORNTRÄGER.

A. Fuhrmann, *Über die Differentialgleichung chemischer Vorgänge dritter Ordnung.* Vf. löst die bekannte diesbezügliche Differentialgleichung auf, deren Behandlung nicht die geringste Schwierigkeit bietet, damit für den Fall, daſs einmal eine nach diesem Gesetze verlaufende Rk. näher untersucht werden sollte (was bisher

noch nicht geschehen ist), der erforderliche mathematische Apparat vorläge. Die Arbeit hat ausschliefslich mathematisches Interesse. (ZP. **4**. 89—95. 23/7. Dresden.) NERNST.

W. Ostwald, *Über die Einheit der Atomgewichte.* Die Frage, um die es sich in der Diskussion zwischen MEYER und SEUBERT (**89**. I. 565) und Vf. (**89**. II. 13) handelt, wird vom letzteren dahin präzisiert, ob als Ausgangspunkt für die Berechnung der Atomgewichte O oder H gewählt werden soll. Vf. betont wiederum seinen Standpunkt, wonach man die von MEYER und SEUBERT eingeführte Änderung rückgängig machen und wiederum zu dem seit 60 Jahren geübten Brauch, O = 16 zu setzen, zurückkehren soll. (B. **22**. 1721—22. 22/7. [Juni.] Leipzig.) NERNST.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 1. Abhandlung: **F. Stohmann, Cl. Kleber** und **H. Langbein**: *Über die Verbrennungswärme des Benzols und anderer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.* Da THOMSON die Richtigkeit der vom Vf. früher (**87**. 106. 108. 920. 1010. 1536. 1537; **88**. 272) gegebenen Zahlen angefochten hatte, wurden neue Messungen ausgeführt. Die Verbrennungen geschahen in der BERTHELOT'schen Bombe in bis zu einer Spannung von 24 Atmosphären verdichtetem Sauerstoff und wurde zunächst die Richtigkeit des früher für Bzl. gefundenen Wärmewertes von 779,5 Cal. für konstanten Druck festgestellt. Für dieses u. die übrigen Verbb. wurden folgende Wärmewerte gefunden:

	Verbrennungswärme			*Bildungswärme* Cal.
	pro Gramm-molek. für konst. Druck. Cal.	pro Gramm-Molek. für konst. Vol. Cal.	pro Gramm Cal.	
Benzol C_6H_6	779,2	778,25	9968	
Durol $C_{10}H_{14}$	1393,9	1391,9	10387,1	+ 29,1
Pentamethylbenzol $C_{11}H_{16}$.	1554,1	1551,8	10485,4	+ 31,9
Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$.	1712,2	1709,6	10552,9	+ 36,8
Diphenyl $C_{12}H_{10}$	1494,3	1492,8	9693,9	— 19,8
Naphtalin $C_{10}H_8$	1233,6	1232,4	9628,3	— 17,6
Anthracen $C_{14}H_{10}$	1694,3	1692,8	9510,1	— 33,3
Phenanthren $C_{14}H_{10}$ . . .	1693,5	1692,0	9505,6	— 32,5

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dafs bei den festen Homologen die Verbrennungswärme mit dem Eintritt jeder Methylgruppe um durchschnittlich 155,1 Cal. steigt, dafs sich ferner beim Übergang von Benzol in Diphenyl durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe der Wärmewert um 717,0 Cal. erhöht. Wird im Wasserstoffmolekül ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt, so ist die Verbrennungswärme des entstehenden Benzoldampfes um 718,5 Cal. höher als die des Wasserstoffmoleküls.

Die Bildung des Diphenyls aus Bzl. unter Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff erfolgt ohne wesentliche Wärmetönung. Die Verbrennungswärme u. Bildungswärme von Anthracen und Phenanthren sind nicht verschieden.

Durch den Übergang des Bzl. in Naphtalin und des letzteren in Anthracen erhöht sich die Verbrennungswärme jedesmal um etwa 458 Cal. (Jpr. **40**. 77—95. 9/7. [Juni.] Leipzig.) WACHTER.

W. Müller-Erzbach, *Die statische und die dynamische Messungsart des Dampfdruckes von chemisch gebundenem und von absorbiertem Wasser.* Die in den gleichzeitig erschienenen Arbeiten des Vf's. (**88**. 1152) und von LESCOEUR u. MATHUEZ (**88**. 1153) für den Dampfdruck einiger Alaune gegebenen Zahlen stimmen im Hauptresultate zwar überein, differieren aber beträchtlich in den absoluten Zahlenwerten.

Vf. ist nun der Meinung, daſs nach der statischen Methode, die letztere benutzt hatten, die eigentliche Dissociationsspannung der festen Salze nicht bestimmbar sei, daſs man vielmehr als einziges zuverlässiges Maſs dafür nur die vom Vf. angewendete dynamische Methode besitze, welche auf der Gewichtsabnahme während der Verdunstung beruht. Vf. sucht die Richtigkeit dieser Behauptung an einigen Beispielen nachzuweisen, welche gleichzeitig die gröſsere Genauigkeit der dynamischen Methode illustrieren; doch gestattet auch die statische Methode, die Stellen aufzufinden, wo sich plötzlich die Dampfdruckkurve stark ändert, und welche für die Frage nach der Bindungsfestigkeit des Krystallwassers von Bedeutung sind. Für wss. Lagg., adsorbiertes W. und gewisse Salze läſst sich der Dampfdruck ziemlich genau und verhältnismäſsig bequem in der Weise ermitteln, daſs man Schwefelsäure (deren Dampfdruck von REGNAULT bestimmt ist) von solchem Gehalte aufsucht, daſs sie W. weder dem betr. Körper entzieht, noch an ihn abgiebt, das Gewicht des untersuchten Körpers also in einer mit jener in Berührung befindlichen Atmosphäre sich nicht ändert. (ZP. 4. 1—9. 23/7. [April.] Bremen.) NERNST.

Peter T. Austen, *Vorlesungsversuche.* Zum Nachweis der *Bildung und der Eigenschaften von* N_2O_4 füllt man den Cylinder mit W., welches durch etwas Natronlauge und Lackmustinktur gebläut ist; dann läſst man Stickoxyd, welches vorher in KOH gewaschen wurde, in den Cylinder eintreten u. denselben, indem man das W. durch das kurze Glasrohr ablaufen läſst, zur Hälfte anfüllen. Man zeigt, daſs das W. nicht durch das Stickoxyd gerötet wurde. Man läſst etwas Luft zutreten, zeigt, daſs das Stickoxyd sich damit färbt, u. daſs das gebildete N_2O_4 von dem W. gelöst wird und dasselbe rötet. Indem man beide Zutrittsröhren verschlieſst u. das längere unter W. öffnet, zeigt man durch das Einstürzen des W., daſs sich bei der Rk. ein verd. Raum gebildet hat.

Verss. mit *Jodwasserstoff* sind: Man läſst HJ-Gas, aus Jod, Jodkalium, rotem Phosphor und W. entwickelt, über geschmolzenes Kaliumchlorat streichen; es entsteht eine groſse rote Flamme mit Ausscheidung von Jodkrystallen. HJ wird mit Stickoxydul gemischt; sofort bildet sich ein Nebel von kleinen Jodkrystallen, die sich allmählich an den Gefäſswandungen absetzen; am Boden sammelt sich eine wss. Lsg. von Jod in Jodwasserstoff, die auch Jodammonium enthält; das letztere, das Jod u. das W. sind nach der Gleichung gebildet:

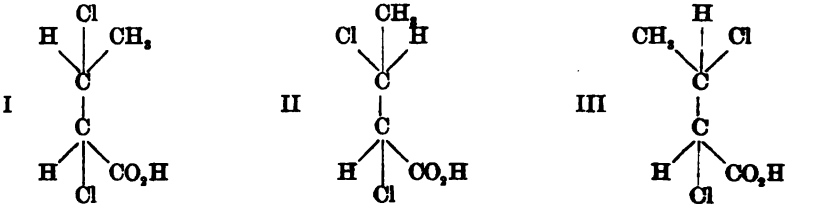
$$N_2O + 10HJ = 2NH_4J + H_2O + 8J.$$

Läſst man zu HJ HNO_3-Gas oder Chlor treten, so entsteht eine helle Flamme, und es findet Ausscheidung von Jod statt. Vermischt man SO_2 mit HJ, so wurden die vorher farblosen Gase sofort tief rot, und es scheidet sich ein reichlicher Nd. von Jod aus. (AmCh. 11. 270—73.) BODLÄNDER.

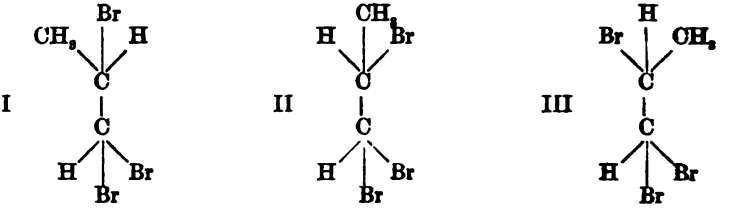
Fig. 35.

Organische Chemie.

Arthur Michael, *Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Wislicenus*: *„Zur geometrischen Konstitution der Crotonsäuren und ihrer Halogensubstitutionsprodukte.* Vf. wendet sich gegen die von J. WISLICENUS veröffentlichte Abhandlung (**39**. I. 247) über die Crotonsäuren, in welcher MICHAEL's Kritik einer Gegenkritik unterzogen wurde. Zunächst verwahrt sich Verf. gegen den Anschein, als habe er seine eigene Meinung WISLICENUS zuschreiben wollen, indem die betreffende Stelle über die Behandlung der durch Addition von Chlor zu fester Crotonsäure entstehenden α-β-Dichlorbuttersäure mit Alkalien sich nur auf die Bildung von α-Chlorcrotonsäuren bezieht. An diese Zers. der α-β-Dichlorbuttersäure schliefst Vf. eine weitere Auseinandersetzung, da bei der WISLICENUS'schen Darstellungsweise nicht die freie Säure, sondern das Natriumsalz zersetzt wird. Es erscheint befremdend, dafs trotzdem von den drei möglichen Konfigurationen der Säuren:

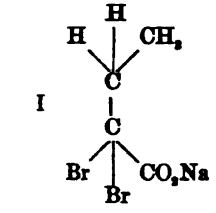


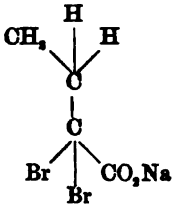
die dritte für Salze die meist begünstigte sein soll, die Allo-α-chlorcrotonsäure sich allein aus der weniger begünstigten Konfiguration, und zwar mit grofser Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur bilden soll. Die Erklärung dieser Verhältnisse erfordere eine Erweiterung der WISLICENUS'schen Hypothese. Hinsichtlich der Reduktion der Trichlorbuttersäure bemerkte damals (Jpr. [2.] **38**. 7) Vf., dafs die Konfiguration II zur Bildung der α-Chlorcrotonsäure die bevorzugteste sei, da Methyl positiver sei als Wasserstoff- und wird darauf hingewiesen, dafs WISLICENUS ebenfalls dem Methyl eine bedeutende Verwandtschaft zuschreibt, indem er sagt: Durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl wird bei der Bildung von Brommethakrylsäure neben Allobrommethakrylsäure aus Mesodibrombrenzweinsäure ein intermolekularer Platzwechsel veranlafst. Dafs WISLICENUS selbst ein gleiches Argument gebraucht, ergiebt sich aus folgender Betrachtung von WISLICENUS und LANGBEIN: Durch Addition von Brom mit Isobrompropylen entsteht ein Tribrompropan, welches die Konfigurationen:

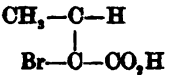


besitzen kann. „Von diesen ist III die meist begünstigte, aber auch mehr begünstigt als I ist II, weil in letzterer das stark positive Methyl mit einem Bromatom korrespondiert.“ Eine weitere Kritik ist erst möglich, wenn WISLICENUS angiebt, weshalb ihm unwahrscheinlich ist, dafs „die Summe der Affinitäten $CH_3 : Cl + CO_2H : H$

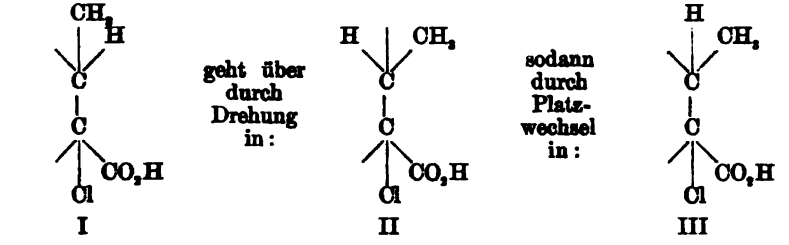
gröfser sei, als diejenige von $CH_3 : CO_2H + H : Cl$" (**89**. 149. 183. 211). Hinsichtlich des Protestes von WISLICENUS gegen die vom Vf. als meist begünstigt angenommene Konfiguration der α-Dibrombuttersäure bemerkt Vf., dafs es sich eigentlich um die Bildung der α-Bromcrotonsäure aus dem Natriumsalze handelt, dessen mögliche Konfigurationen folgende (I und II) sind:





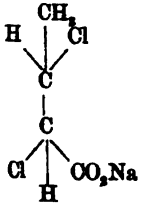


von welchen, nach den bisherigen Äufserungen von WISLICENUS zu urteilen, die Konfiguration II die begünstigste sei, so dafs also die daraus entstehende Bromcrotonsäure (F. 106°) die Konfiguration III (s. o.) haben mufs und sonach mit der Allo-α-bromcrotonsäure (F. 92°) identisch sein sollte. — Die Erklärung von WISLICENUS der Bildung von α-Chlorcrotonsäure bei der Zerlegung der α-β-Dichlorbuttersäure:

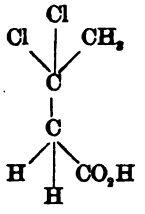
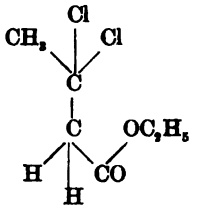


wonach im Moment der Salzsäureabspaltung eine Drehung stattfindet, worauf ein Platzwechsel erfolgt, und nun eine Vereinigung der korrespondierenden freien Wertigkeiten eintritt, ist schwierig zu begreifen, besonders da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden mufs, und reicht die Erklärung, dafs die Summe der Affinitäten von $CH_3 : Cl + CO_2H : H$ geringer sei, als diejenige von $CH_3 : CO_2H + H : Cl$ nicht aus, da es sich hier um das Salz der Säure handelt und daher das Endresultat die weniger begünstigte Konfiguration wäre. Die Drehung von I zu II ist befremdend, da sich hierbei das Methyl vom Chlor entfernt, um mit CO_2Na in korrespondierende Lage zu treten.

Diese Annahme wird nach Vf. von WISLICENUS deshalb gemacht, um die wahrscheinliche Annahme zu umgehen, dafs aus dem chlorbuttersauren Natrium, dessen meist begünstigte Konfiguration nach WISLICENUS selbst ist:



bei der Behandlung mit Natronlauge nicht Chlorwasserstoff sich abspaltet, denn sonst wäre die α-Chlorcrotonsäure eigentlich eine β-Chlorcrotonsäure. Vf. hält deshalb seine frühere Meinung aufrecht, dafs nach der konsequenten Anwendung der WISLICENUS'schen Hypothese entweder der α-Chlorcrotonsäure (F. 97°) die Konfiguration: $\begin{matrix} CH_3—C—Cl \\ H—C—CO_2H \end{matrix}$ zukommt, oder dafs sich die β-Chlorallocrotonsäure als Nebenprod. hätte bilden sollen. — Nach WISLICENUS haben die $\beta\beta$-Dichlorbuttersäure und ihr Äthyläther folgende meist bevorzugte Konfigurationen:


und


u. zwar wegen der grofsen Affinität und der räumlichen Annäherung des Äthyls an die mit dem β-Kohlenstoffatome verbundenen Atome, was nach Vf. wegen des ziemlich stark negativen Carbäthoxyls (Einfluſs von Sauerstoff auf die Natur des Äthyls) unwahrscheinlich ist, und ist nicht anzunehmen, daſs die Affinität von Chlor zu dem negativen Carbäthoxyl den Einfluſs von dem stark positiven Methyl und Wasserstoff in korrespondierender Lage aufheben sollte.

Die Bemerkungen des Vf.'s über die Bildung von Tetrolsäure aus β-Chlorcrotonsäure hat WISLICENUS miſsverstanden, und steht noch die Beantwortung der Frage aus, warum sich die β-Chlorallocrotonsäure schon bei 30—40° höher quantitativ um, u. warum ein so geringer Temperaturunterschied die Annäherung von Chlor zu Natrium aufhebt, und auch noch ein Platzwechsel von Chlor und Methyl bewirkt wird, ohne welche Annahmen die fragliche Bildung von Tetrolsäure nach den Ansichten von VAN T'HOFF und WISLICENUS unmöglich ist. — Die Bildung der festen Crotonsäure neben einer sauren Fl. bei der Reduktion der Allo-α-Chlorcrotonsäure wurde vom Vf. und PENDLETON nachgewiesen, aber noch nicht beschrieben. WISLICENUS hat bei fraglicher Reduktion ebenfalls etwas Crotonsäure erhalten, nimmt aber an, daſs sich dieselbe erst bei der Dest. gebildet habe. Diese Bildung sowohl, als auch die Bildung der festen Crotonsäure aus der Allo-α-bromcrotonsäure (WISLICENUS, MICHAEL u. PENDLETON) sind nicht in Übereinstimmung mit der VAN T'HOFF'schen Hypothese zu bringen; auch der quantitative Übergang der Allo-α-halogencrotonsäuren beim Erhitzen in die α-Halogensäuren steht mit der WISLICENUS'schen Hypothese in Widerspruch. Zu bemerken ist noch, daſs der Ausdruck „Alloisomerie" die Natur der Isomerie kennzeichnet u. gewisse charakteristische Eigenschaften verbindet, während dem Ausdruck „Iso" bereits mehrere chemische Bedeutungen zukommen. (Jpr. **40**. 29—44. 9/7. [Mai] Kairo.) WACHTER.

Arthur Michael u. **Paul Freer**, *Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Crotonsäuren*. Entgegen den Angaben von HEMILIAN entsteht nach Vff. durch die sehr leicht vor sich gehende Addition von Jodwasserstoff zu fester Crotonsäure nur die niedrig schmelzende, schön krystallisierende β-Jodbuttersäure, welche beim Kochen mit W. oder mit verd. Natriumcarbonat stets β-Hydroxybuttersäure lieferte, während bei Anwendung eines Überschusses von Natronlauge feste Crotonsäure entstand. Wie die feste verhält sich auch die flüssige Allocrotonsäure, welche ebenfalls (entgegen FITTIG u. ALBERTI) mit Jodwasserstoff die nämliche β-Jodbuttersäure gab. Zu bemerken ist noch, daſs sich die Allocrotonsäure durch Dest. im luftverdünnten Raum rein erhalten läſst. (Jpr. **40**. 95—96. 9/7. Mass. U. S. A. Tufts College.) WACHTER.

A. P. N. Franchimont und **E. A. Klobbie**, *Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper*. Bei der Einw. von gut abgekühlter HNO_3 auf den Methyl-, resp. Äthyläther der Malonsäure erhält man die betr. *Nitromalonsäureäther*, welche sich wie Säuren verhalten und Carbonate zerlegen. Mit NH_3 abgedampft, entsteht eine *Ammoniakverbindung* der Äther $C.H.NH_2.NO_2.(COOR)_2$, von denen die Methylverb. bei 166° und die Äthylverb. bei 150° schm. Die Lsg. dieser NH_3-Verbb. erzeugt keine Ndd. in Kupfer-, Silber-, Blei-, Zink- und Bariumsalzen. Eisensulfat färbt sich braun, vielleicht unter Reduktion des Nitroprod. H_2SO_4 setzt den Ä. wieder in Freiheit. Behandelt man α-Chlorpropionsäure in gesättigter Kalilösung mit Kaliumcyanid u. darauf mit einem HCl-Strome, so entsteht der *Isobernsteinsäuremethyläther* (D^{15}. 1,107, K^{21}_{770}. 178—179,5°). Dieser geht viel schwieriger

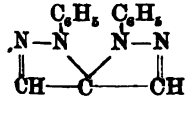
als das Malonat eine Nitroverb. ein. Vf. fand in einem solchen Prod. 5,72 statt 7,33% N. Behandelt man die Verb. mit NH_3, so entsteht ein Körper, welche wahrscheinlich die Zus. $C.HNH_2.CH_2.NO_2.COOCH_3 + NH_2.COOCH_3$ besitzt und als Urethan aufzufassen ist. Vf. hat ferner die Einw. der HNO_2 1. auf Diacetyläthylendiamin, 2. auf das Anhydrid der δ-Amidovaleriansäure oder Oxypyridin, und 3. auf γ-Amidovaleriansäureanhydrid oder Oxymethylpyrrolidin geprüft. Diese Verbb. reagieren unter Entwickelung von NO leicht mit HNO_2, daneben findet aber eine zweite Rk., wahrscheinlich Oxydation der bei der ersten Rk. gebildeten Oxyvaleriansäure, statt.

Das Methylhydantoin, nach der Vorschrift von PINNER (B. **21**. 2325) hergestellt, giebt mit HNO_2 das *Nitromethylhydantoin*, $\begin{matrix} CH_2—N—NO_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CO—N—CH_3 \end{matrix}$ (F. 168°). K. mit W. entwickelt CO_2 unter Bild. von Nitramidoacetmethylamin, welches beim weiteren K. in das Methylamin der Glykolsäure übergeht. Aus Glykoluril und Salpetersäure gewinnt man das *Isodinitroglykoluril*. Das Acetylmethylurethan, $CH_3.CO.NH.COOCH_3$ (F. 93—94°), giebt mit HNO_2 in der Kälte keine Rk., dagegen nach längerer Einw. unter Entwickelung von N_2O. Das butyrierte Urethan verhält sich genau wie das Acetylderivat; das Methylderivat zers. sich sofort mit HNO_2 zu N_2O und CO_2 in quantitativen Verhältnissen. Das methylierte Carboxymethylurethan, $NH.(CO_2CH_3)_2$, F. 135°, wird gar nicht von HNO_2 angegriffen. *Methylnitramin*, $CH_3.NH.NO_2$ (F. 37°), dessen Kaliumsalz beim Erhitzen explosiv ist, gewinnt man aus dem *Dinitrodimethyloxamid* und Ammoniak, wobei sich zuerst die NH_3-Verb. $CH_3.NH.NO_2.NH_3$ bildet. Mit Ä. und Chlf. erhitzt, geht es über in das *Nitroderivat des Methylurethans*, $CO_2.CH_3N.CH_2.NO_2$. Ammoniak erzeugt n seiner äther. Lsg. einen weifsen Nd. Bei Einw. von NH_3 auf das äthylierte Dimethylurethan, $CH_3.N.NO_2.COOC_2H_5$, entstand das Ammoniakdimethylnitrourethan, $CH_3.N.NO_2.COOH.NH_3$. Vf. schildert noch die Rk. der HNO_2 auf Acetylpiperidin und auf das methylierte Piperylurethan. Das *Nitropiperidin*, aus Piperylurethan und HNO_2 gebildet, sd. bei 245° und erstarrt bei —10°. Der Äthyläther des Dimethyloxamins reagiert mit HNO_2 nicht. (RPB. **8**. 283—306.)

PROSKAUER.

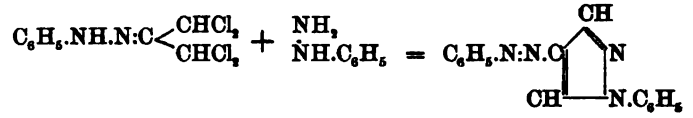
A. P. N. Franchimont, *Der Einfluſs verschiedener Gruppen auf die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Verbindungen*. In dieser Abhandlung giebt Vf. die theoretischen Erklärungen für die mit KLOBBIE zusammen veröffentlichten Rkk. der Einw. der NO_2H auf die untersuchten organ. Verbb. (siehe vorst. Ref.) Die Gruppe SO_2 verhält sich ähnlich wie die NO_2-Gruppe. (RPB. **4**. 307—318.) PROSKAUER.

Th. Zincke u. **O. Kegel**, *Über symmetrisches Tetrachloraceton*. Das von den Vff. S. 363 erwähnte s-Tetrachloraceton wurde von LEVY u. JEDLICKA (**88**. 369) aus Chloranilsäure mit HCl und $KClO_3$ erhalten, wird aber wohl besser aus Phloroglucin dargestellt. Die einfache Formel seines Phenylhydrazinderivates:



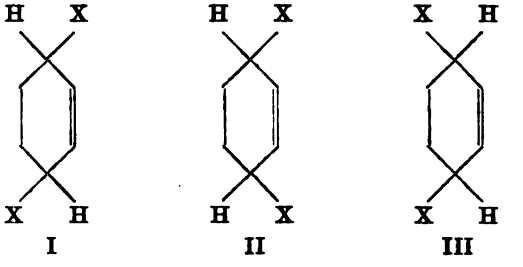
(siehe BOURCART **89**. II. 80) nehmen Vff. nicht an. Entweder würde die erst gebildete Verbindung $CO<\begin{matrix}CH=N.NH.C_6H_5 \\ CH=N.NH.C_6H_5\end{matrix}$ sich in die isomere Azoverb. $CO<\begin{matrix}CH_2.N:NC_6H_5 \\ CH_2.N:NC_6H_5\end{matrix}$ umlagern, aus welcher durch Wasserabspaltung $C<\begin{matrix}CH.N:NC_6H_5 \\ CH.N:NC_6H_5\end{matrix}$, entstände, oder es sei Bildung eines Pyrazolderivates wahrscheinlich:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CO<\begin{matrix}CHCl_2 \\ CHCl_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_5.N.N:C<\begin{matrix}CHCl_2 \\ CHCl_2\end{matrix}$$

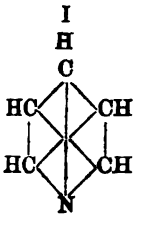


Verss., welche entscheiden sollten, ob durch Reduktion eine Hydrazoverb. bez. ein Benzidin aus der Verb. entsteht, lieferten neben etwas Anilin zwei isomere Basen der Formel $C_{15}H_{14}N_4$, welche noch näher zu untersuchen sind. Base $C_{15}H_{14}N_4$, Blättchen aus Lg., F. 75—77°, $(C_{15}H_{14}N_4)_2H_2SO_4$, wl. in W.; $C_{15}H_{14}N_4.HCl$, Blättchen aus h. W. Base $C_{15}H_{14}N_4$, rhombische Blättchen aus A., F. 192—193°, Chlorhydrat u. Sulfat, ll. in W., H_2PtCl_6 giebt kein Doppelsalz, sondern wirkt oxydierend. (B. 22. 1478—82. 24/6. [12/6.] Marburg. Univ.-Lab.) Wagner.

Ad. Claus, *Zur Frage nach der Konstitution des Benzols.* XXXIII. Vf. konstatiert zunächst, daſs A. Baeyer in seiner Abhandlung (89. II. 31. 33) einerseits andere Anschauungen über die Bildung der Hydroterephtalsäuren wie früher entwickelt, und andererseits die Kekulé'sche Benzolformel wieder hervorhebt. Nach der Baeyer'schen Anschauung hinsichtlich der Isomerieverhältnisse der Hydroterephtalsäuren, welche teils durch die Stellung der doppelten Bindungen, teils durch relative geometrische Isomerie, gegen deren allgemeine Anerkennung sich Vf. ausdrücklich verwahrt, bedingt sind, sind nach Vf. nicht zehn, sondern elf Formen möglich, indem es für die Tetrahydrophtalsäure Δ^3 folgende drei verschiedene Formen giebt:

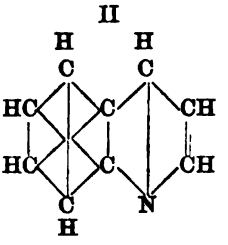


so daſs also nicht alle denkbaren Hydroterephtalsäuren dargestellt sind. Hinsichtlich der Konstitution des Benzols verwahrt sich Vf. gegen die Annahme, als ob seine Vorstellung mit der Baeyer's identisch wäre, solange letzterer Forscher davon redet, daſs die sechs Kohlenstoffvalenzen sich sättigen, ohne dadurch Verkettungen zu bewirken. Auch nach Vf. werden durch die Sättigung der sechs zentralen Kohlenstoffvalenzen im Bzl. nicht drei gewöhnliche einfache Bindungen bewirkt; vielmehr vermitteln diese durch ihre gemeinsame gegenseitige Sättigung eine gemeinschaftliche Verkettung aller sechs Kohlenstoffatome des Bzl., bedingt durch das zentrale Zusammentreffen der sechs Anziehungen im Mittelpunkt. Diese können in drei Phasen unter Entw. von je zwei Valenzen zur Bindung neu hinzutretender Atome nach und nach aufgehoben werden, ohne daſs die dabei zur Geltung kommenden Valenzpaare gerade immer p-ständigen Kohlenstoffatomen angehören müssen. Nach Lag. zweier zentraler Bindungen kann die zentrale Bindung der restierenden Valenzen in andere Bindungsformen übergehen, so daſs sowohl doppelt peripherische, als auch einfache p-Bindungen entstehen können, unter welcher Annahme alle bis jetzt bekannten Thatsachen in der einfachsten, ungezwungensten Weise erklärt werden können. Die von Baeyer wieder in Berücksichtigung gezogene Dewar'sche Benzolformel ist keinesfalls anzunehmen, da nach ihr je zwei Isomere für die o-, bezw. p-Derivate des Bzl. existieren müſsten. Dem Pyridin giebt Vf. die Diagonalformel I:



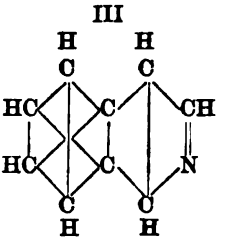
I

Pyridin



II

Chinolin

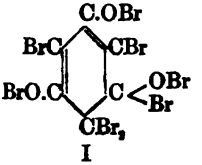


III

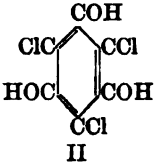
Isochinolin.

erklärt aber die Frage noch unentschieden. In einer späteren Mitteilung werden Thatsachen angeführt werden, welche es unwahrscheinlich machen, daſs das Pyridin dem Chinolin (II) analog zusammengestellt ist, welchem letzteren und der Isoverb. obige Formeln zugeschrieben werden. — Die von BAEYER unter Herbeiziehung der Muconsäure als Parallele der Terephtalsäure gegebene Erklärung der Bildung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure nach KEKULÉ's Theorie, erklärt Vf. als nicht zutreffend, da die fragliche Rk. mit der Dichlormuconsäure ausgeführt worden war, bei welcher der eigentümliche Verlauf der Reduktion durch die gleichzeitige Eliminierung der Chloratome bedingt erscheint. Auſserdem hätte man erwarten können, daſs die bei einer solchen Umwälzung erhaltene $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure sehr stabil sein müsse, was nicht der Fall ist. Die KEKULÉ'sche Formel giebt also keinen einfachen klaren Ausdruck für die Reduktionsvorgänge der Terephtalsäure, und wird Vf. später, wenn BAEYER seine Unterss. in dieser Richtung abgeschlossen haben wird, auf Grund seiner Anschauungen auf die Bildung u. s. w. der so interessanten, von BAEYER beschriebenen Körper näher eingehen, wobei sich ganz andere Gesichtspunkte entwickeln. (Jpr. **40**. 69—77. 9/7. [Juni] Freiburg i/Br.) WACHTER.

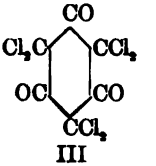
Th. Zincke und **O. Kegel**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin.* Frühere Verss. anderer Vff. über Einw. von Halogenen auf das Phloroglucin hatten Bildung von Dichloressigsäure, Trichlorphloroglucin u. Phlorobromin, sowie verwandter Körper ergeben. Einer derselben, $C_6Br_2O_3$, kann als Halogenoxylverb. (I) aufgefaſst werden. Die eigenen Unterss. der Vff. ergeben, daſs Chlor unter Ausschluſs von W. in CCl_4H oder CCl_4-Lsg. Trichlorphloroglucin (II), bei weiterer Einw. Hexachlortrihexo-R-hexylen (III) bildet.



I



II



III

Zwischenprodd. konnten nicht isoliert werden. Das Triketon wird durch W. leicht gespalten, es entsteht nach:

$$C_6Cl_6O_3 = CCl_2H.COOH + C_2Cl_4H_2O + CO_2$$

Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, wobei folgende Phasen angenommen werden können:

I. $\begin{matrix} CCl_2.CO.CCl_3 & & CCl_2.CO.CHCl_2 \\ CO.CCl_2.CO & + H_2O = & CO.CCl_2.CO.OH, \end{matrix}$

II. $CHCl_2.CO.CCl_2.CO.CCl_2.COOH = CHCl_2.CO.CCl_2.CO.CCl_2H + CO_2,$

III. $CHCl_2.CO.CCl_2.CO.CHCl_2 + H_2O = CHCl_2.CO.CHCl_2 + CHCl_2.COOH.$

Denkbar wäre auch Spaltung des Ringes zu $\frac{CCl_2H}{COOH}$ und $\frac{OH.CO—CCl_2}{HCCl_2.CO}$ und Zerfall der zweiten Verb. zu CO_2 und Tetrachloraceton. Spaltet man das Hexachlortriketon mit A. statt mit W., so entsteht ein noch zu untersuchendes Prod. Anilin bildet gut krystallisierende Körper, $SnCl_4$ Trichlorphloroglucin. Beim Chlorieren des Phloroglucins in wss. Lsg. fanden Vff. neben Dichloressigsäure auch Tetrachloraceton. Aus dem Gesagten erhellt, daſs beim Chlorieren in wss. Lsg. zwar das Triketon nicht erhalten werden kann, zweifellos aber intermediär entsteht.

Hexachlortriketo-R-hexylen entsteht mit 60—90% des berechneten, Spieſse oder Blätter, F. 48°, $K._{18—20}$ 150—151°, K. 268—269°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2, riecht eigentümlich stechend; Acetyltrichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$, Blätter aus verd. Essigsäure, F. 167—168°. (B. **22**. 1467—77. 24/6. [12/6.] Marburg. Univ.-Lab.) Wen.

C. Friedel und **J. M. Crafts**, *Über die Zersetzung der Sulfosäuren durch Phosphorsäure*. Um einen aromatischen Kohlenstoff aus seiner Sulfoverb. zu regenerieren, erhitzte man nach einem älteren Verfahren die letztere im geschlossenen Gefäſse mit HCl. Statt dieser wenig empfehlenswerten Methode mischten Armstrong und Miller die Sulfosäuren mit überschüssiger verd. Schwefelsäure und leiteten durch das auf ungefähr 170° erhitzte Gemenge Wasserdämpfe. Vff. haben ihrerseits dieselbe Methode angewandt, um die Hydrüre der Naphtalinreihe aus ihren Sulfoverbb. zu isolieren. Hierbei wurde beobachtet, daſs infolge sekundärer Rk. nicht die ganze Menge der als Sulfoverb. angewandten Kohlenwasserstoffe frei wird. Die Schwefelsäure wandelt selbst bei Ggw. von W. und Wasserdämpfen einen Teil der Monosulfosäuren in Disulfosäuren um, und letztere widerstehen der Einw. des W. selbst wenn man bis auf 250° steigt. Bei noch höheren Temperaturen findet Oxydation der organischen Verb. unter SO_2-Entwickelung statt.

Vff. versuchten daher an Stelle der Schwefelsäure Phosphorsäure anzuwenden, indem sie das Na- oder K-Salz der Sulfosäure mit einem beträchtlichen Überschuſs Phosphorsäure von 60° B. mischten, welche bei 130° sd. Zers. sich die Sulfosäure in einem solchen Mittel, so findet sich die Schwefelsäure, die dabei frei wird, als Disulfat, ja man kann selbst eine zur vollständigen Neutralisation der Schwefelsäure hinreichende Menge Kali oder Natron zusetzen. Man erhitzt das Gemenge in einer tubulierten und mit einem Kühler verbundenen Retorte, indem man Wasserdämpfe zutreten läſst, wobei man die Temperatur so reguliert, daſs die Menge des zugeführten und abdestillierten W. sich etwa gleich bleibt. Die Zers. verläuft unter diesen Umständen fast quantitativ.

Vff. haben noch keine genügende Anzahl von Verss. gemacht, um allgemeine Regeln über die Beziehungen aufstellen zu können, welche zwischen den Kohlenwasserstoffen und den mehr oder weniger hohen Temperaturen bestehen, bei welchen ihre Sulfosäuren sich zers. können. Indessen deuten die Verss. mit Benzol, Metaxylol, Naphtalin etc. darauf hin, daſs die Leichtigkeit der Zers. in direkter Beziehung zur Schnelligkeit steht, mit welcher sich die Kohlenwasserstoffe mit der Schwefelsäure verbinden. Auch auf die Disulfosäuren ist diese Regel anwendbar. Die Benzoldisulfosäure, welche man durch Einw. einer hohen Temperatur (220—230°) auf die mit einem schwachen Überschusse verd. Schwefelsäure vermischte Monosulfosäure erhält, zeigt sich von auſserordentlicher Beständigkeit und zers. sich mit Phosphorsäure erst lebhaft von 300° an, wobei allerdings Verluste durch Verflüchtigung der Disulfosäure eintreten.

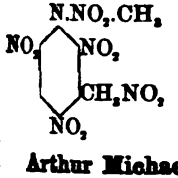
Diese Methode, welche gestattet, die Kohlenwasserstoffe aus ihren Sulfoverbb. abzuscheiden, interessiert Vff. namentlich in ihrer Anwendung auf die Reihe von Verbb., welche man durch Behandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur mit Aluminiumchlorid erhält. Das Naphtalin giebt z. B. eine Reihe von Hydrüren, welche weder durch Destillation vollständig getrennt, noch durch Krystalli-

sation der Sulfosalze gereinigt werden können, weil diese an der Luft zu leicht oxydierbar sind. Vff. teilen in dieser Beziehung einige vorläufige Verss. mit den durch Einw. von Chloraluminium auf Naphtalin erhaltenen Kohlenwasserstoffen mit, die wohl noch eine ausführlichere Mitteilung später erwarten lassen. (Cr. **109**. 95—99. 15/7.*].) SACHSSE.

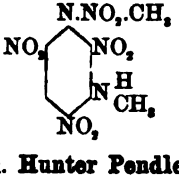
J. Emerson Reynolds, *Untersuchung über Siliciumverbindungen.* (JCh. **55**. 474 bis 482. — C. **89**. II. 130.) ARENDT.

P. van Romburgh, *Über Tetranitrophenylmethylnitramin und seine Umwandlung in Derivate des m-Phenylendiamins.* Das Tetranitrophenylmethylnitramin von der Zus. $C_6H.(NO_2)_4N{<}^{NO_2}_{CH_3}$ erhält man durch Einw. von rauchender HNO_3 auf Trinitrodimethylanilin, F. 145—146°. Die Verb. geht beim Kochen mit W. unter Abspaltung von HNO_2 in das *Trinitromethylnitramidophenol* (F. 187—188°) von der Zus. $C_7H_5N_5O_8$ = $C_6H.(NO_2)_3.OH.N(CH_3)_2$ über. Die Verb. hat saure Rk. und zers. Carbonate. Kochende Kaliumcarbonatlösung zers. das Trinitroderivat unter Entwickelung von Methylamin. L. man das Tetranitramin in Methylalkohol unter Kochen, so bildet sich der entsprechende Methyläther, $C_6H(NO_2)_3.OCH_3.NCH_3.NO_2$ (F. 99°), auf welchen selbst sd. Salpetersäure ohne Einw. ist. Die Verb. färbt sich im direkten Sonnenlichte braun. Der entsprechende Äthyläther schm. bei 98° und verhält sich wie der Methyläther. Methylamin (in 33%iger wss. Lsg.) erzeugt das bei 192° schm. *Trinitromethylamidomethylnitramidobenzol* $C_6H.(NO_2)_3.NH.CH_3.N(CH_3).NO_2$). Es ist also die Nitrogruppe durch eine Methylamidogruppe substituiert. Dieselbe Verb. bildet sich noch aus Methylamin und dem vorher erwähnten Äthyläther. Mit Salpetersäure (D. 1,5) entsteht schon in der Kälte das Trinitro-m-phenylendimethylnitramin (F. 205° unter Zers., **89**. I. 576). Wendet man eine konz. Lsg. von Methylamin an und erwärmt, so entsteht eine Fl., die auf Zusatz von HCl unter Bild. eines gelben Nd. Stickstoff entwickelt. Derselbe Körper bildet sich auch aus dem obigen Trinitronitramidobenzol oder dem Äthyläther des Trinitromethylnitramidophenol und wss. Methylaminlsg. Der Nd. (F. 235°) hat die Zus. $C_6H.(NO_2)_3(NH.CH_3)_2$ und ist *Trinitrodimethylphenylendiamin.* Schwefelsäure ruft charakteristische Färbungen hervor, in NH_3 gel., giebt es das entsprechende Nitramin (F. 205°). Auch NH_3 und Dimethylamin reagieren leicht auf das Tetranitrophenylmethylnitramin, welches die Konstitution (I) besitzt, während das Trinitromethylamidomethylnitramidobenzol die Konstitution (II) hat. (RPB. **8**. 273—82.)

I



II



PROSKAUER.

Arthur Michael u. **Hunter Pendleton**, *Zur Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe.* (III. Mitteilung). Unter der Annahme der Alloisomerie erhalten die bis jetzt bekannten vier Chlorzimmtsäuren, analog den entsprechenden Bromzimmtsäuren, unter Berücksichtigung der Darstellungsweise u. ohne Annahme eines Platzwechsels, folgende Formen: 1. u. 2. β-Chlorzimmtsäure (F. 132,5°) u. Allo-β-chlorzimmtsäure (F. 142°), beide entstehend durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure, beide allomerische Verbb., deren Bildung sich nicht ungezwungen durch die VAN T'HOFF'sche Hypothese erklären läßt:

$$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CO_2H + HCl = C_6H_5{-}CCl{=}CH{-}CO_2H.$$

Die Säure (F. 142°) entsteht auch durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther:

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5{-}CCl_2{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 + POCl_3;$$
$$C_6H_5{-}CCl_2{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 = C_6H_5{-}CCl{=}CH{-}CO_2C_2H_5 + HCl.$$

3. α-Chlorzimmtsäure (F. 137°, nach PLÖCHL F. 142°) aus monochloressigsaurem Natrium und Benzaldehyd.

4. Allo-α-chlorzimmtsäure (F. 111°) erhalten neben der bei 137° schm. Säure durch Behandeln von $\alpha\beta$-Phenyldichlorpropionsäure zunächst in der Kälte mit der berechneten Menge weingeistigen Kalihydrats. In einer beigefügten Tabelle geben Vff. übersichtlich die Eigenschaften u. Salze der betreffenden vier Säuren an. Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs die mit „Allo" bezeichneten Verbb. die weniger beständigen sind, und dafs, im Falle „Allo" dem griechischen Buchstaben nachgesetzt ist, wirklich ein Derivat einer Alloverb. vorliegt, d. h. durch Reduktion in eine Alloverb. übergeht, z. B. liefert β-Chlorallocrotonsäure bei der Reduktion die Allocrotonsäure. (Jpr. 43. 63—68. 9/7. Mass. U. S. A. Tufts College.) WACHTER.

R. Leuckart und **H. Janssen**, *Über die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Desoxybenzoin. Symmetrisches Diphenyläthylamin.* Anschliefsend an frühere Verss. (B. **19**. 2128) wurde *Desoxybenzoin* (3 g) mit trockenem Ammoniumformiat (6 g) im Rohr 4—5 Stunden auf 220—230° erhitzt, das Prod. — die Formylverb. — mit alkoh. KHO 2—3 Stunden unter Rückfluſs gekocht und mit Wasserdampf dest. Im Destillat wird durch HCl Desoxybenzoin von der entstandenen Base getrennt. Letztere wird durch die Überführung in Toluylenhydrat mittelst salpetriger Säure als *s-Diphenyläthylamin*, $\frac{C_6H_5.CH_2}{C_6H_5.CH.NH_2}$, erwiesen. *$\alpha$-Phenyläthylamin* (Tafel H. II. 365) wurde aus Ammoniumformiat und Acetophenon gewonnen.

s-Diphenyläthylamin (Benzylbenzylamin), $C_{14}H_{15}N$, fl., K_{787}. 309—310°, ll. in A. und Ä., wl. in W., zieht CO_2 an, $C_{14}H_{15}N.HCl$, Nadeln, $(C_{14}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen, Nitrat, Nadeln, Sulfat rhombischer Tafeln; *Benzylbenzylharnstoff*, $CO<\frac{NH.C.C_6H_5}{NH_2CH_2.C_6H_5}$, Nadeln aus sehr verd. A., F. 98—99°, aus dem Chlorhydrat und Kaliumisocyanat; *s-Phenylbenzylbenzylharnstoff*, $CO<\frac{NH.CH.C_6H_5}{NH.C_6H_5}$ ($CH_2.C_6H_5$), aus der äth. Lsg. der Base mit Phenylisocyanat, Nadeln aus A., F. 129°; *s-Phenylbenzylbenzylthioharnstoff*. $CS<\frac{NH.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_5}{NH.C_6H_5}$, Blättchen aus viel A., F. 170°, aus der äth. Lsg. der Base mit Phenylsenföl; *Acetyl-s-diphenyläthylamin*, $C_{14}H_{14}N.C_2H_3O$, Nadeln aus A., F. 148°, aus der Base und Essigsäureanhydrid; *Benzoyl-s-diphenyläthylamin*, Nadeln aus A., F. 177—178°, mit Benzoylchlorid und der äth. Lsg. der Base erhalten. (B. **22**. 1409—13. 24/6. [31/5.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Cazeneuve, *Über molekulare Verbindungen des Camphers.* Vf. versteht hierunter die Verbb. des Camphers mit Salpetersäure (**71**. 405), mit Cyanwasserstoffsäure, mit Chloral, Alkohol etc. Harze und Gummiharze erweichen in Berührung mit Campher, wahrscheinlich weil ebenfalls ähnliche molekulare Verbb. entstehen. AUDOUCET hat ferner beobachtet, dafs Campher in Berührung mit Phenol, Naphtol, Resorcin etc. Fll. bildet, welche sich Fetten leicht inkorporieren lassen und sehr antiseptisch sind. DESESQUELLES hat eine starke Löslichkeit von Jod, Cocaïnchlorhydrat, von Chinaalkaloiden etc. in den molekularen Campher-Phenolverbb. gefunden, alles Thatsachen, die für den Therapeuten interessant sind. (JPCh. [5.] **30**. 49—52. 15/7.) SACHSE.

Berthelot und **P. Petit**, *Thermische Untersuchungen über die isomeren Nitrocampher und über den Cyancampher.* Von dem Nitrocampher mit der empirischen Formel $C_{20}H_{15}NO_6$ bestehen mehrere Isomere, deren Bildung durch die Gleichung $C_{20}H_{16}O_2 + NO_6H - H_2O_2$ ausgedrückt werden kann. Von diesen Verbb. sind zwei ausführlich durch CAZENEUVE untersucht worden, wonach eine derselben eine Phenol-

funktion besitzt. Diese Verb. wäre somit verwandt mit dem Nitroäthan und den Nitroderivaten der fetten Reihe. Beide zeigen übrigens saure Eigenschaften.

Der *α-Nitrocampher* gab bei der Verbrennung 6957 cal. für 1 g oder für das Molekül (197 g) 1370,5 Cal. bei konstantem Volum und 1371,4 Cal. bei konstantem Drucke. Die Bildungswärmen aus den Elementen, resp. aus den Komponenten sind:

C_{10} Diamant + H_{15} + N + O_6 = $C_{10}H_{15}NO_6$ . . . . . + 89,1 Cal.

$C_{10}H_{16}O_2$ fest + NO_6H flüssig = $C_{10}H_{15}NO_6$ fest + H_2O_2 flüssig + 7,3 „.

Diese Zahl ist von demselben Range wie die Bildungswärmen der Salpetersäureäther, nämlich + 6,2 Cal. für den gewöhnlichen Salpetersäureäther, + 4,7 Cal. × 3 für das Nitroglycerin etc. Sie läßt die Explosionsfähigkeit der Verb. voraussehen, die auch durch den Vers. bestätigt wurde.

Der *α-Nitrocampher* l. sich in einer verd. Natronlsg. auf, indessen braucht man dazu mehr als 1 Äq. Alkali. Die dabei entwickelte Wärme war + 7,46 Cal. bei 23°, sie setzt sich zusammen aus der Neutralisationswärme und der Lösungswärme, welche beiden Werte sich indessen nicht gesondert bestimmen ließen.

Das zweite Isomere, *Nitrocampherphenol*, bildet ein Hydrat $C_{10}H_{15}NO_6.H_2O_2$. Die Verbrennung dieses Hydrates ergab für 1 g 6200,7 cal. oder für das Molekül 1332,8 Cal. bei konstantem Volum, und 1334,3 Cal. bei konstantem Drucke.

C_{10} Diamant + H_{17} + N + O_6 = $C_{10}H_{17}NO_6$ fest . . . . . + 195,2 Cal.

Um aus diesen Zahlen die Bildungswärme der wasserfreien Verb. abzuleiten, wurde die Lösungswärme des Hydrates und der wasserfreien Verb. gesondert bestimmt: Für ein Molekül des Hydrates −2,76 Cal., für ein Molekül des Anhydrids −1,80 Cal. Danach entwickelt:

$C_{10}H_{15}NO_6$ + H_2O_2 flüssig = $C_{10}H_{15}NO_6.H_2O_2$ . . . . . + 0,96 Cal.,

und daraus folgt die Verbrennungswärme des isomeren Anhydrids für das Molekül 1333,8 Cal. bei konstantem Volum, 1335,3 Cal. bei konstantem Drucke, die Bildungswärme aus den Elementen + 125,2 Cal., und dieselbe aus Campher und Salpetersäure + 43,4 Cal. Diese Zahl ist weit höher, als die entsprechende für das andere Isomere und nähert sich der Bildungswärme der aromatischen Nitroprodd., welche nahe 36 bis 38 Cal. ist, was den chemischen Beziehungen beider Körper entspricht. Auch seine geringe Explosionsfähigkeit steht damit in Übereinstimmung.

Setzt man zu einer Lsg. des Nitrophenolcamphers eine verd. Natronlsg., so entwickeln sich für das Molekül + 12,7 Cal., was vergleichbar ist mit der Bildungswärme der Acetate, Benzoate etc.

Die Bildungswärme des *Cyancamphers*, $C_{10}H_{15}.CN.O_2$, ist 8445,3 cal. für 1 g oder für 1 Mol. 1494,8 Cal. bei konstantem Drucke, 1496,3 Cal. bei konstantem Volum. Bildung aus den Elementen:

C_{11} Diamant + H_{15} + N + O_2 = $C_{11}H_{15}NO_2$ fest . . . . . + 58,5 Cal.

Die Verb. l. sich nur in einem Überschusse von verd. Natronlauge vollständig mit Absorption von 1,24 Cal. (Cr. **109**. 92—95. [15/7.*].) SACHSSE.

A. Haller, *Über neue Campherderivate*. In seiner letzten Arbeit (**89**. II. 326) hat Vf. Verbb. von Cyancampher mit Alkoholen beschrieben, welche er als Äther einer Säure anzusehen geneigt war, die selbst das Mononitril der Hydroxycamphocarbonsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, ist. Die *Hydroxycamphocarbonsäure* bildet sich, wie Vf. vor einigen Jahren dargethan hat, wenn man Cyancampher mit einer konz. Kalilösung kocht, nach folgender Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CN\\CO\end{matrix} + 2KHO + H_2O = H_2N + C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2K\end{matrix}.$$

Sie schm. bei 234° und sublimiert darüber in Nadeln. Sucht man sie mit A. und

HCl zu ätherifizieren, so erhält man nur geringe Mengen des neutralen Ä., die größten Mengen als sauren Ä.

Der neutrale Ä., $C_8H_{14}.CH_2.CO_2.C_2H_5.CO_2.C_2H_5$, bildet ein gelbliches Öl, das unter gewöhnlichem Drucke nicht destilliert. α_D + 45°. Der saure Ä., $C_8H_{14}.CH_2.CO_2.C_2H_5.CO_2H$, ist l. in Alkalien und Alkalicarbonaten. Säuren schlagen ihn aus diesen Lsgg. als halbkrystallinische, bei 44—45° schm. M. nieder.

Erhitzt man mehrere Tage das oben erwähnte Mononitril der Hydroxycamphocarbonsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CN\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, mit Salzsäure, so erhält man die ebenfalls bei 234° schm. Hydroxycamphocarbonsäure, die auch die sonstigen Eigenschaften der Säure hat. Cyancampher unter denselben Verhältnissen mit HCl erhitzt, verwandelt sich in *Camphocarbonsäure*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO_2H\\CO\end{matrix}$.

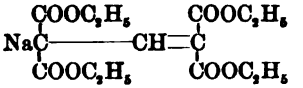
Kali giebt ebenfalls mit dem Mononitril die Hydroxycamphocarbonsäure, wenn man es im Überschusse bis zum Aufhören der NH_3-Entwickelung einwirken läßt.

Durch Einw. einer alkoh. Lsg. von HCl auf das Mononitril erhält man einen Ä., welcher mit dem oben erwähnten, direkt aus der Hydroxycamphocarbonsäure erhaltenen identisch ist.

Läßt man auf den neutralen Ä., $C_8H_{14}.CH_2.CO_2.C_2H_5.CO_2.C_2H_5$, alkoh. Kali einwirken, so erhält man das Kalisalz einer Säure $C_8H_{14}.CH_2.CO_2H.CO_2.C_2H_5$, welche isomer ist mit der, welche durch unvollständige Einw. von HCl in alkoh. Lsg. auf die Hydroxycamphocarbonsäure entsteht.

Bei Einw. von alkoh. Kali auf das Mononitril entsteht ein saurer Ä., welcher mit dem eben erwähnten identisch ist. Diese Thatsachen ergeben die Richtigkeit des Schlusses (**89**. II. 327), daß die Natriumalkoholate in dem Cyancampher einen Bruch des Campherkerns bewirken, welcher durch die Ggw. des Cyans befördert wird. Sie zeigen ferner, daß die beiden Carboxylfunktionen sich nicht mit der gleichen Leichtigkeit ätherifizieren und, einmal ätherifiziert, der Verseifung ungleichen Widerstand entgegensetzen. Man darf somit schließen, daß die Säureenergie der CO_2H-Gruppen von der Natur des Kernes oder des Radikals abhängt, mit welchem sie verbunden sind. (Cr. **109**. 112—14. [15/7.*].) SACHSSE.

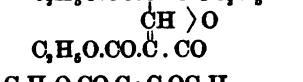
M. Guthzeit und **O. Dressel**, *Über (6)-Äthoxyl-α-pyron-(3,5)-dicarbonsäureester, ein inneres Kondensationsprodukt des Dicarboxylglutakonsäureesters.* Der Dicarboxylglutakonsäureester, dessen Na-Verb.:



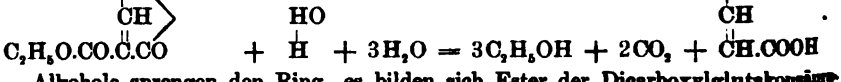
durch Einw. von Chlf. auf Natriummalonsäureester entsteht, geht bei der Destillation unter vermindertem Druck (15 mm) nach:

$$C_{18}H_{22}O_8 = C_{13}H_{16}O_7 + C_2H_5OH$$

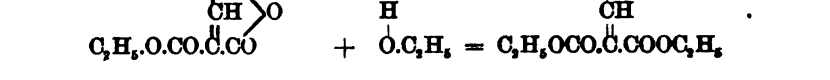
glatt in die Verb. $C_{13}H_{16}O_7$ über. Auf Grund seines Verhaltens muß ihr die Formel:



zuerteilt werden. Sie bildet mit HCl Glutakonsäure, CO_2 und A.

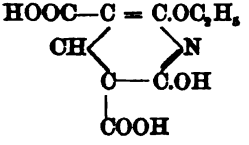


Alkohole sprengen den Ring, es bilden sich Ester der Dicarboxylglutakonsäureester, z. B.:

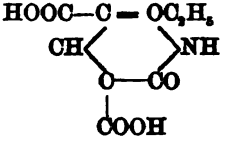


UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Ganz analog ist das Verhalten zu W. oder verd. NaOH, es entsteht *Isaconit-*
$C_2H_5.O.CO.C.COOC_2H_5$
ureester, CH , zweifellos aber zunächst dessen Carboxylverb.
$C_2H_5.O.CO.CH$
$H_5.OCO.C.COOC_2H_5$
CH . Verd. was. NH_3 führt in *(6)-Äthoxyl-α-pyridon-(3,5)-di-*
$H_5.O.CO.C.COOH$
rbonestersäure:

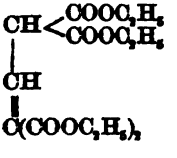


oder

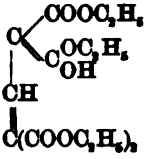


ur, ein Verhalten, welches der Bildung analoger Derivate aus Cumalinsäure etc. ntspricht.

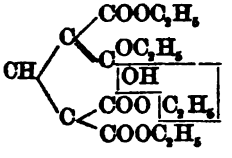
Die Bildung eines Pyronderivates aus der Ausgangsverb. wird leicht verständlich, nn man annimmt, daſs das H-Atom der mit zwei Carboxylen vereinigten Methingppe labil ist und daſs Umlagerung von:



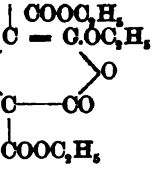
in die labile Form



ntreten kann. Durch Austritt von A. entsteht dann nach:



$= C_2H_5OH +$



e Pyronverbindung.

Zur *Nomenklatur der Pyronverbindungen* machen die Vff. den Vorschlag, durch $\alpha\beta\gamma$ zu bezeichnen, daſs das Pyron in Derivate des α-, β-, γ-Oxypyridins übergeht, Pyrone mit o-Stellung der Ketogruppe zum ringschlieſsenden Sauerstoff sind also -Verbb., solche mit m-Stellung sind β- und solche mit p-Stellung sind γ-Pyrone. n vorliegenden Falle handelt es sich um Derivate des α-Pyrons.

(6)-Äthoxyl-α-pyridon-(3,5)-dicarbonestersäure (s. o.), Nädelchen aus Ä., F. 155°, wl. in k. W., Bzl., Chlf., ll. in Ä., A., sd. W., zeigt schwach saure Rk., ll. in k. Alkali und Na_2CO_3, beim Kochen mit A. wird *(6)-Äthoxyl-α-pyridon-(3,5)-dicarbonsäure (Äthoxyloxydinikotinsäure)* gebildet, Nädelchen aus h. W., F. 179° unter Zers. B. 22. 1413—30. 24/6. [29/5.] Leipzig. I. chem. Lab.) WAGNER.

Richard Firbas, *Über die in den Trieben von Solanum tuberosum enthaltenen Basen.* Die eine der Basen aus Solanum tuberosum stimmt mit dem Solanin überein, während die andere, amorphe, welche bisher mit dem Solanin für chemisch identisch galt, sich in ihrer Zus. u. ihren Eigenschaften verschieden vom Solanin gezeigt hat. Diese letztere Base wird *Solanein* genannt. Das Solanin besitzt die Zus. $C_{50}H_{93}NO_{18}$, das Solanein $C_{42}H_{83}NO_{13}$. Beide Basen werden durch verd. HCl in Solanidin und Zucker gespalten, und zwar sind die Spaltungsprodd. der Quantität nach verschieden

Das Solanidin besitzt die Zus. $C_{40}H_{61}NO_2$. Der Zucker zeigt sich von der Dextrose verschieden, giebt zwar mit Phenylhydrazinchlorhydrat ein Glykosazon (F. 199°), zeigt jedoch eine geringere Rechtsdrehung als Dextrose und bildet nach TOLLENS mit HNO_3 behandelt weder nachweisbare Mengen von Zuckersäure, noch von Schleimsäure. Durch Behandlung von Solanidin mit Essigsäureanhydrid erhielt Vf. den Körper $C_{40}H_{59}O_2N(C_2H_3O)_2$; durch die Existenz dieses *Diacetylsolanidins* ist erwiesen, daſs die beiden im Solanidin vorhandenen Sauerstoffatome Hydroxylgruppen angehören. (PP.; ApZ. **4**. 790. 27/7.) PROSKAUER.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Über das Molekulargewicht des Kautschuks und anderer Kolloide.* (ChN. **59**. 277. — C. **89**. II. 189.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

Robert Hartig und **Rudolf Weber**, *Das Holz der Rotbuche.* Wir beschränken uns bei diesem umfangreichen Werke, welches auſserdem eine Fülle von botanischen und forstwissenschaftlichen Beobachtungen enthält, wesentlich auf die Teile, welche chemische Verhältnisse besprechen, wobei wir gleichzeitig auf eine frühere Arbeit des Vf.'s (**89**. I. 293) verweisen. Die chemische Unters. des Holzes ergab, daſs dasselbe etwa zur Hälfte aus Cellulose, zu einem Viertel aus Holzgummi u. zu einem Viertel aus anderen Stoffen (Coniferin, Vanillin, Gerbstoffe, Eiweiſsstoffe, Zucker etc.) besteht. Was die Verteilung der Reinasche in den einzelnen Teilen der Rotbuche anlangt, so ergiebt sich, daſs die Rinde im entlaubten Baume der aschereichste Teil ist. Im Holzkörper nimmt das Aschenprozent von der Peripherie gegen das Zentrum hin zu, während es innerhalb derselben Wachstumsperiode eine Steigerung von unten nach oben erfährt. Mit dem Baumalter nimmt das Aschenprozent des Holzkörpers im Anfange bis zum ca. 60. Jahre regelmäſsig ab, steigt dann in der Altersstufe von 80—90 Jahren an wieder, um nachher wieder zu fallen. Das Kali zeigt eine ausgesprochene Steigerung von der Peripherie zum Zentrum, umgekehrt zeigen aber Phosphorsäure, Schwefelsäure und Magnesia eine deutliche und konstante Abnahme von auſsen und innen. Die Buche bedarf demnach offenbar einer beträchtlichen Reserve von Kali, welches, mit organischen Reservestoffen verbunden, den ganzen inneren Teil des Holzkörpers füllt, während Phosphorsäure} und Schwefelsäure mit den Eiweiſsstoffen nach den peripherischen Teilen wandern, um dort wiederholte Verwendung in dem Stoffwechsel zu finden. Dem entsprechend sind auch die peripherischen Teile des Holzes stickstoffreicher als die zentralen, auch sind die oberen Querschnitte reicher an N als die unteren, und am reichsten ist die Buchenrinde, sowie das berindete Ast- und Zweigholz. Der Stickstoffgehalt des Holzes sinkt von einem Maximum im ersten Dezennium bis zum 60. Jahre rasch, erhebt sich aber von da wieder zu einem zweiten Maximum im 80. Jahre und sinkt im höheren Alter sehr langsam. (Berlin. Verlag von JULIUS SPRINGER. 1888. 238 Seiten. Preis 8 Mark.) SACHSSE.

E. Durin, *Die Rolle des Zuckers und seine Entstehung während des Wachstums der Rüben.* Vf. teilte eine Zuckerrübenanlage, die aus 8 Reihen von 7 m Länge bestand beim Zeitpunkt ihrer Reife in zwei gleiche Teile, von welchen der eine unter gewöhnlichen Bedingungen belassen, während der andere Teil mit einem schwarzen Tuche bedeckt wurde, wodurch das Licht vollständig abgehalten war. Die Versuche wurden am 1. Oktober begonnen. Die in der Dunkelheit gehaltenen Rüben verloren schnell ihre grünen Blätter und zeigten dafür bald eine neue Krone gelber Blätter. Am 24. November war die Hälfte des Zuckers verschwunden, und dieses Verschwinden dauerte fort, bis nur noch Spuren in der Rübe vorhanden waren. Alsdann fing die Rübe an zu faulen und starb ab. Entzieht man also den Rüben die Bedingungen, unter welchen sie Zucker bilden können, w. z. B. das Licht, so verbrauchen sie den in

ihrer Wurzel aufgespeicherten Zucker zu ihrem weiteren Wachstume. Der Vers. wurde mit demselben Erfolge nochmals wiederholt.

Was die Bildung von Stärke aus Saccharose anlangt, so glauben Vf., daſs sich dabei zwei Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}$ in $C_{12}H_{20}O_{10} + C_{12}H_{24}O_{12}$ umwandeln. Ersteres Kohlehydrat geht in Stärke über, während die Glykose zur Atmung verbraucht wird. (NZRb. **23**. 27—28. 17/7.) SACHSSE.

W. Saposchnikoff, *Die Stärkebildung aus Zucker in den Laubblättern.* Vf. hat die Stärkebildung aus Rohrzucker quantitativ nachgewiesen. Hierzu muſsten solche Pflanzen gewählt werden, welche im Dunkeln die Stärke aus Zucker schnell bilden, u. es wurden daher zunächst folgende Pflanzen, und zwar mit positivem Erfolge geprüft: Hyacinthus, Tulipa, Citrus limonum, Cordiline rubra, Vinca minor, Asarum europaeum, Griselinia littoralis, Nicotiana affinis und Tabacum, Ficus Carica, Astrapaea Wallichii, Aegopodium podagraria. Sehr schnell erzeugen Stärke Astrapaea u. Nicotiana. Man zerschneidet das Blatt längs des Hauptnervens in zwei Hälften und bestimmt in der ersten Hälfte nach FAULENBACH's Methode die Menge der Kohlehydrate. Die andere wird im Dunkeln einige Tage hindurch auf Rohrzuckerlsg. gelegt und dann die Bestimmung der Kohlehydrate vorgenommen. Auch panachierte Blätter bilden in farblosen Zellen aus Rohrzucker Stärke. (Bot. **7**. 258—60. 25/6.) SACHSSE.

H. Leplay, *Bildung des Zuckers in der Pflanze.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (**88**. 626) behandelt Vf. die Vegetationsverhältnisse der zuckerführenden Pflanzen und speziell die Zuckerbildung, wobei er sich in bodenlose Spekulationen ohne jedes Interesse verliert. (Bull. Ass. Chim. **6**. 445; ChZ. **13**. Rep. 204. 20/7.) SACHSSE.

G. Bonne, *Über Fibrinferment und seine Beziehungen zum Organismus.* Die Versa. betreffen den von HUNTER, THAKRAH u. a. behaupteten Einfluſs der CO_2 auf die Gerinnung. Als Vf. sowohl in seröse Fll., die mit Fermentlsg. versetzt waren, als auch in Blut CO_2 eintrieb, zeigte es sich, daſs selbst geringe Mengen von CO_2 in serösen Fll. die Gerinnung aufhoben, im Blute dieselbe stark verzögerten. Unter allen Umständen, welche ein Entweichen der CO_2 hintanhalten, gerinnt Blut langsamer. Umgekehrt wird die Blutgerinnung beschleunigt überall da, wo das Entweichen der CO_2 begünstigt ist. (Cm 1889. 531. 20/7.) SACHSSE.

Fichtner, *Globulinbestimmungen in Ascitesflüssigkeiten.* Nach der neuerdings von HOFMEISTER und KAUDER angegebenen Methode, Albumin und Globulin in tierischen Fl. mit schwefelsaurem Ammoniak zu trennen und quantitativ zu bestimmen, stellte Vf. Globulinbestimmungen in der Ascitesflüssigkeit von zehn verschiedenen Kranken an. Hierbei ergab sich der Globulingehalt unregelmäſsig schwankend (von Spuren bis zu 2%) und zeigte keinerlei konstantes Verhältnis zum Gesamteiweiſsgehalt u. zum D., welche unter einander annähernd parallel gehen. (CPh. 1889. 143. 6/7.) SACHSSE.

H. Nasse, *Die eisenreichen Ablagerungen im tierischen Körper.* Die Unterss. des Vf.'s betreffen wesentlich die Eisenkörner der Milz, des Knochenmarkes unter normalen Verhältnissen, und der Milz nach örtlichen Eingriffen und bei künstlicher Blutveränderung, sowie die in den Thromben vorkommenden. Am häufigsten finden sich diese Gebilde in der Milz, doch zeigen sich auch hier viele Verschiedenheiten. Die Milz der Pferde, besonders der alten, ist sehr reich an denselben. Die Milz eines alten gestorbenen Hirsches bestand aus einer rostfarbigen, fast breiartigen M., welche außer wenigen Parenchymzellen nur Konglomerate von Eisenkörnern enthielt. Die Hunde besitzen keinen so groſsen Reichtum an Eisenkörnern wie die Pferde, aber eine groſse Mannigfaltigkeit der Formen. Bei Katzen, Schweinen, Ochsen, Kälbern, Ziegen, Kaninchen, Ratten, Mäusen wurde nur wenig eisenhaltige Substanz in der Milz gefunden, ebenso bei Vögeln, gar keine beim Wassersalamander, wenig beim Wasserfrosch und Maifisch. Auch das Knochenmark ist gewöhnlich reich an Eisen-

substanz, ebenso der Inhalt alter Thromben. Vf. beschreibt nun die Rk. der Eisenkörner, sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel. Die Aschenbestandteile derselben sind Eisenoxyd und Phosphorsäure, die organischen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Eiweifssubstanzen, Nucleïn, Fett, Lecithin, Cholesterin. Die Bildung der Eisensubstanz erfolgt nur, wenn stockende Blutkörperchen nicht gelöst werden. Die Bedingungen für die Bildung sind also überall gegeben, wo die Blutkörperchen vor lösenden Einflüssen geschützt sind, was da der Fall ist, wo sie von der Blutflüssigkeit umgeben bleiben. Die Umwandlung erfolgt entweder extracellular oder intracellular, wenn die Blutkörperchen von farblosen Zellen aufgenommen werden. Hiernach richtet sich die Form der Eisensubstanz, die entweder als sehr feinkörnige und amorphe Masse oder in Gestalt von kompakten, ungefähr 0,001 mm grofsen Körnchen auftritt. Aus der durch eine Eiweifssubstanz vermittelten Verb. derselben entstehen dann gröfsere Körner, zunächst die primären, die stets fast den gleichen Durchmesser haben, dann die sekundären, deren Umfang schwankend ist. Bei der Umwandlung der Blutkörperchen nehmen W. und die organischen Bestandteile an Menge ab, wodurch der Eisengehalt relativ vermehrt wird. (CPh. 1889. 138—40. 6/7.) SACHSSE.

A. Molinari, *Veränderungen des Glykogens, des Zuckers und der Milchsäure in den Muskeln bei der Ermüdung.* Vf. hat wiederholt beobachtet, dafs aus den ruhenden Muskeln *saures phosphorsaures Kalium* in grofser Menge erhalten werden kann, nicht aber aus ermüdeten Muskeln.

Aus den Muskeln von zwei frisch getöteten Hunden, von welchen der eine 20,5 kg wog und geruht hatte, während der andere nach einem Laufe von 92 Kilometern 25,5 kg wog, hat er das *Glykogen* nach WINOGRADOFF (GORUP-BESANEZ, Zoochemische Analyse und BRÜCKE, Wien. Akad. Ber. 64. [1871]) und im Filtrate von der Alkoholfällung des Glykogens den Zucker bestimmt. Es wurden je 250 g der Muskeln so lange mit W. gewaschen, bis sie mit J keine Rk. mehr gaben (bei Verss. mit Leber hatte sich ergeben, dafs in sehr verd. wss. Lsg. von Glykogen bei langem Erhitzen ein grofser Teil des letzteren in Zucker übergeht, u. dafs Glykogen in A. von 45—50% völlig unl. ist), die Auszüge zur Koagulierung des Eiweifs rasch aufgekocht und mit 1000 ccm A. von 99% versetzt. Nach einigen Tagen wurde der Nd. abfiltriert, mit absol. A. und Ä. gewaschen, getrocknet, in h. verd. Kalilauge gel., die Lsg. nach BRÜCKE mit HCl und einigen Tropfen Jodquecksilberkaliumlsg. behandelt und das Filtrat von neuem mit A. gefällt, der Nd. vom Glykogen mit absol. A. und A. gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Glykogen war frei von N und Mineralstoffen. Die Elementaranalyse ergab 44,02% C und 6,65% H. Das alkoh. Filtrat vom Glykogen wurde fast zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit absol. A. ausgezogen, das nunmehrige Filtrat wiederum verdampft, der Rückstand mit W. auf 25 ccm gebracht und diese Lsg. mit der FEHLING'schen Fl. titriert, um den Zucker zu bestimmen.

Bei diesem Vers. ergab der ermüdete Muskel weniger Glykogen als der ruhende, dafür aber mehr Zucker. Andere ähnliche Verss. bestätigten das Resultat bezüglich des Glykogens, ergaben aber in einem Falle ein entgegengesetztes Resultat beziehentlich des Zuckers. Letztere Thatsache schien von dem Grade der Ermüdung des Tieres abzuhängen, und erachtet Vf., dafs Arbeit den Zuckergehalt des Muskels zunächst erhöhe, während ein Übermafs von Arbeit denselben wieder zerstöre.

Behufs der Bestimmung der *Milchsäure* wurde mit je 350 g Muskeln nach folgenden zwei Methoden verfahren. Im ersten Falle wurde der wss. Auszug etwas eingedampft, A. von 99% hinzugefügt, das Filtrat destilliert u. eingedampft, um allen A. zu verjagen, der Rückstand mit wenig W. verd., mit etwas übersch. essigs. Pb versetzt, das Filtrat samt den Waschwässern des Nd. eingeengt, um das Kreatin auskryst. zu lassen, die Mutterlauge von letzterem nach dem Ansäuern ausgezogen, die Ätherlsg. abdestilliert, der Rückstand in wenig W. gel., mit gepulvertem ZnO in ge-

ringem Überschuſs behandelt, das Filtrat etwas eingedampft und mit 4 oder 5 Vol. A. von 99% versetzt, der Nd. abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen. Beim zweiten Verfahren wurde Baryt zur Ausfällung der Phosphate angewandt, der Überschuſs der Base später entfernt etc. Die beiden Methoden ergaben unter einander nicht übereinstimmende Resultate, indem bei der zweiten ziemlich viel mehr Milchsäure gefunden wurde. Vf. sieht letzteres Verfahren als weniger genau an. Bei demselben ergiebt sich stets auch etwas Bernsteinsäure.

Auch die Menge der *Milchsäure* nimmt in den Muskeln bei der Ermüdung ab. Diese Säure entsteht daher nicht aus den Glykogen. (ACF. **9**. 351—66. Juni. Turin. Laboratorio di Fisiologia.) BORNTRÄGER.

Aducco, *Einfluſs des Lichts auf die Dauer des Lebens*. Vf. hat folgende Beobachtungen gemacht: 1. Hungernde Tauben sterben in einem dem Lichte ausgesetzten Raume in 14—15 Tagen, während sie im Dunklen bis zu 24 Tagen leben können. — 2. Erstere verlieren dabei 40—45%, letztere hingegen 50 oder 51% an Gewicht. — 3. Bei ersteren bleibt die Temperatur bis zu den letzten Tagen auf 39—41°, während bei letzteren schon am 7. oder 8. Tage die Temperatur auf 36° gefallen ist. — 4. Bei den ersteren verschwindet schon am 2. oder 3. Tage das *Glykogen* in der *Leber*, dasjenige der Muskeln aber erst dann, wenn die Körpertemperatur sehr weit unter die normale sinkt. Bei den anderen enthält die Leber noch am 13—15. Tage Glykogen, und in den Muskeln findet sich am 21. Tage noch Glykogen vor. (ACF. **10**. 38. Juni.) BORNTRÄGER.

C. Frommann, *Lebensvorgänge in tierischen Zellen*. An den Eiern von Strongylocentrotus lividus (einer Art Seeigel) beschreibt Vf. das aus Strängen und Körnern gebildete Netzwerk im Dotter, welches jedoch nicht starr und unveränderlich ist, vielmehr seine Form fortwährend ändert. Das im Serum des Tieres zerzupfte Gehirn von Torpedo marmorata und Raja arterias zeigt in Ganglienzellen und grauer Substanz ähnliche, nur langsamer ablaufende Vorgänge, ebenso die Gerüstsubstanz der Ganglienzellen des elektrischen Lappens von Torpedo. (CPh. 1889. 141. 6/7.) SACHSSE.

K. B. Lehmann, *Über den Kohlensäuregehalt der Inspirationsluft*. Da die ausgeatmete, an CO_2 reiche Luft sich nicht momentan durch Diffusion mit der Zimmerluft mischt, so wird die Luft, welche in der Nähe der Respirationsorgane sich befindet und zur Einatmung gelangt, nicht gleiche Zus. mit der Zimmerluft, sondern einen höheren Gehalt an CO_2 besitzen. Vf. hat FUCHS veranlaſst, dies quantitativ in der Weise festzustellen, daſs während der Inspirationen ein Glasröhrchen in die Nähe der Nase geführt und ein Teil dieser Luft durch Barytröhren gesaugt wurde. Während der Exspirationen war das Röhrchen verschlossen; gleichzeitig wurde stets die Zimmerluft analysiert. Thatsächlich fand sich der Gehalt an CO_2 in der Nähe der Nasenspitze zwei- bis sechsmal gröſser, als der Zimmerluft entsprach, je nachdem der Kopf der Versuchsperson auf dünnen Kissen lag oder tief in die Kissen eingedrückt war. (Sitzungsber. der phys.-med. Ges. Würzb. 41; NRd. **4**. 402—3.) NERNST.

R. Neumeister, *Beiträge zur Chemie der Verdauungsorgane*. Während bei der Pepsinverdauung Eiweiſs ohne tiefere Spaltung schlieſslich in Pepton umgewandelt wird, wird bei der Trypsinverdauung die Hälfte des Eiweiſsmoleküls in Leucin, Tyrosin und einem mit Cl oder Br sich violett färbenden Körper verwandelt, der in groſser Menge in Amylalkohol übergeht. Dieser Körper bildet sich auſser bei der Fäulnis nach dem Vf. auch bei längerer Einw. von Barytwasser auf Fibrin im Wasserbade. Die Bildung von Leucin und Tyrosin tritt bei Pepsinwirkung nur ein, wenn Verunreinigungen durch die Magenschleimhaut nicht ausgeschaltet sind. Vf. überzeugte sich, daſs die Bildung des sich violett färbenden Körpers, der die Zers. von Eiweiſs in Leucin und Tyrosin begleitet, bei Anwendung des reinen Pepsins nicht eintritt. Sie entstammt somit einer Verunreinigung.

Das als Fällungsmittel der Peptone geltende Kupfersulfat in neutraler Lsg., Jodquecksilberjodkalium in saurer Lsg. und überschüssige Pikrinsäure verändern nach dem Vf. Peptone gar nicht. Die beiden letzteren sind aber sehr geeignet, selbst sehr geringe Beimengungen von Albumosen auszufällen. Zur Fällung der Peptone eignen sich dagegen Gerbsäure in schwach essigsaurer Lsg., welche aber im Überschuſs die Nd. wieder l. Phosphorwolframsäure fällt Peptone sehr unvollkommen, sie fällt nicht einmal die Deuteroalbumose vollständig aus. Sublimat fällt das Amphopepton aus genau neutraler Lsg. vollständig, das Antipepton dagegen unvollständig. (CPh. 1899. 150. 6/7.) SACHSSE.

Ernst Schulze, *Über den Einfluſs der Nahrung auf die Ausscheidung der amidartigen Substanzen.* In seiner letzten Arbeit (89. I. 396) ist BLEIBTREU zu dem auffallenden Resultat gekommen, daſs die prozentische Menge des nicht im Harnstoff ausgeschiedenen Stickstoffs beim Hunde gröſser war, wenn derselbe gemischte Kost erhielt, kleiner aber bei reiner Fleischnahrung. Dieses Ergebnis, daſs man es in der Hand hat, durch Änderung der Nahrung auf das Verhältnis des Harnstoffs zu den anderen N-haltigen Verbb. des Harns einen Einfluſs auszuüben, muſste dazu auffordern, insbesondere zu erforschen, wie sich der Mensch verhalte. BLEIBTREU hat deshalb an sich selbst Verss. angestellt, indem er einmal vorwiegend Fleisch, das andere Mal vorwiegend Kohlehydrate zu sich nahm und dann in jedem Harn den Gesamt-N, Harnstoff und Harnsäure bestimmte. Diese Verss., welche Vf. publiziert, ergaben nun wieder dasselbe Verhältnis, und somit schien das, was BLEIBTREU am Hunde gefunden hatte, auch für den Menschen voll und ganz zu gelten. Freilich war nicht zu vergessen, daſs diese Verss. nur kurze Zeit durchgeführt worden waren, und es war deshalb Wiederholung derselben erwünscht, womit noch ein anderer Zwecke verbunden wurde, nämlich das Studium des Einflusses der Nahrung auf die Harnsäure, einerseits auf ihre absolute Menge, andererseits auf ihr Verhältnis zum Gesamt-N des Harns oder Harnstoff. Abgesehen davon, daſs die Harnsäure für den Physiologen interessant ist, hat sie auch für den Praktiker insofern eine nicht geringe Bedeutung, als sie in einer nahen Beziehung zur Ursache der Gicht steht. Daſs Fleisch auf die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure im begünstigenden Sinne einwirkt, ist schon lange bekannt, ebenso sicher, wenn auch nicht so mächtig ist aber der Einfluſs, den der A. auf die Gicht ausübt. Experimentelle Angaben über die Beeinflussung der Harnsäure durch A. liegen bis heute nicht vor. Vf. hat daher seinem Speisezettel auch noch A. in Gestalt von Wein hinzugefügt.

Aus den Unterss. ergiebt sich nun, daſs bei der gewöhnlichen Lebensweise des Vf.'s (d. h. in der Zeit vor und nach dem Fleischgenusse) 85% des Gesamt-N den Körper als Harnstoff verlassen, dagegen bei reichlicher Fleischnahrung und bei mäſsigem Alkoholgenuſs 88%, also 3% mehr. Somit sind auch diese Verss. nur imstande, BLEIBTREU's Resultate zu bestätigen. Was die Harnsäure anlangt, so hat deren Menge durch die veränderte Lebensweise eine ziemliche Vergröſserung erfahren. Sie betrug für gewöhnlich 0,3815 g jetzt 1,2408 g pro die. Vergleicht man sie indes mit dem Gesamt-N, so ergiebt sich, daſs bei gesteigerter Fleischzufuhr in der Harnsäure im Verhältnisse zu jenem weniger N ausgeschieden wird, als bei gemischter Kost.

Bei der ausführlichen Wiedergabe seiner Harnanalysen weist Vf. darauf hin, daſs sich in den Fleischharnen auſserordentlich starke Sedimente von krystallinischer Harnsäure abgesetzt hatten, deren ebensowohl möglicher Absatz in Geweben zu gichtischen Erscheinungen führen muſs. Es war daher sein Bestreben darauf gerichtet, durch irgend welche Eingriffe und Änderungen der Lebensweise bei einer zweiten Reihe von Unterss. zu bewirken, daſs die Harnsäure in Lsg. blieb. Bei dieser ernährte sich Vf. fast nur von Fleisch und stillte den Durst unter Ausschluſs von A. nur mit Milch und Roisdorfer W. (enthält Carbonate von Na, Ca, Mg), durch welches die saure Rk. des Harns vernichtet, und der Harnsäure die Möglichkeit, sich kry-

stallinisch absusetzen, genommen werden sollte. Ferner wurden alle Stoffe vermieden, welche, wie Fleischbrühe, Kaffee, Thee, auf das Nervensystem vorwiegend einwirken können.

Bei keinem der Fleischharne trat ein Sediment auf, die absolute Menge der Harnsäure hatte aber keine Einbuíse erfahren, dagegen war das Verhältnis des Stickstoffs in Form von Harnsäure zum Gesamt-N viel niedriger als bei gewöhnlicher Kost und namentlich auch noch niedriger als bei dem oben erwähnten Vers. Setzt man den Gesamt-N des Harns = 100, so betrug bei gewöhnlicher Ernährung der N der Harnsäure 1,469% des Gesamt-N, bei der vermehrten Fleischnahrung aber nur 1,241, d. h. der in der Harnsäure ausgeschiedene N hat um 15,5% abgenommen.

Faíst man die Resultate der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes: Beim Menschen wird ebenso wie beim Hunde umsomehr N im Harnstoff im Verhältnis zum Gesamt-N ausgeschieden, als die Nahrung sich mehr der rein animalischen nähert. Das Verhältnis der Harnsäure zum Gesamt-N nimmt ab bei Fleischkost gegenüber der Ernährung mit gemischter Kost, in noch stärkerem Grade bei Fleischkost mit Zufuhr von reichlichen Mengen alkal. Wässer und Vermeidung der Alkoholica und Narcotica, obwohl die absolute Menge der Harnsäure zunimmt. Dasselbe gilt vom Verhältnis der Harnsäure zum Harnstoff. Höchst wahrscheinlich wird im Fieber, auch ohne daís respiratorische Störungen vorliegen, nicht nur eine absolut gröíssere Menge von Harnsäure produziert, sondern auch das Verhältnis der Harnsäure zum Gesamt-N, sowie auch das zum Harnstoff erfährt eine beträchtliche Vergröíserung. Der Anwendung von reichlichen Mengen alkal W., sowie der Entziehung der Alkoholica ist bei der Behandlung der Gicht eine auf experimentellen Ergebnissen ruhende Berechtigung nicht zu versagen, ja es scheint, daís diese Faktoren von einer gröíseren therapeutischen Bedeutung sind als das Verbot der Fleischzufuhr. (PAr. 45. 401—60. 22/7.) SACHSSE.

F. Coppola, *Über den Ursprung des Harnstoffs im tierischen Organismus.* Vf. stellte bei einer Hündin das Harnstoffgleichgewicht her, indem er dem Tiere pro Tag stets zur nämlichen Stunde die gleiche Nahrung und in ungenügender Menge (200 g Brot) während der Dauer eines Monates darreichte, worauf das Körpergewicht konstant auf 9200 g blieb. Nunmehr wurde 5 Tage lang täglich der Harnstoff und der Säuregehalt im Harne von 24 Stunden bestimmt. Es ergaben sich im Mittel pro 24 Stunden 6,56 g Harnstoff, mit Schwankungen von höchstens 0,1 g und 0,39 g Säure, berechnet als Oxalsäure, mit Schwankungen von höchstens 0,01 g. Nunmehr wurden bei gleichbleibender Diät mehrfach verschiedene Dosen *Cyanursäure* (3, 1,5, 4 und 1 g pro Tag) verabreicht, worauf jedesmal die Menge des *Harnstoffs* und in den 3 ersten Fällen auch diejenige der *freien Säure* im 24stündigen *Harne* vorübergehend zunahm. Bei Erhöhung der Brotgabe von 200 auf 400 g war das Resultat ein analoges. Auf das Körpergewicht hatte die Darreichung der Cyanursäure keinen Einfluís. Ein Teil der letzteren ging direkt in den Urin über und schied sich daraus teilweise krystallinisch aus. Die Vermehrung der Harnstoffausscheidungen war von Dosen über 1 g von der Menge der dargereichten Cyanursäure unabhängig; nicht so war dies betreffs der Vermehrung der freien Säure im Harne, und zwar wegen der gel. bleibenden Cyanursäure, deren Menge gröíser war, wenn gröíssere Mengen Cyanursäure verabfolgt wurden, weil alsdann die Harnmenge eine gröíssere war.

Aus diesen Vers. schlieíst Vf., daís immer nur 1 g Cyanursäure im Harnstoff verwandelt worden sei, wobei die Menge des letzteren um 0,6 g pro 24 Stunden im Mittel zugenommen hat. Die Cyanursäure spaltet sich im Organismus in Carbimid, welches unter Aufnahme von 1 Mol. W. ein Mol. NH_3 und 1 Mol. CO_2 entwickelt, gemäís der Gleichung:

$$CONH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Mit diesem NH_3 vereinigt sich ein weiteres Mol. Carbimid zu cyans. NH_4, aus welchem der Harnstoff entsteht, zufolge:

$$CONH + NH_3 = CO(NH_2)_2.$$

Hieraus berechnen sich 0,69 g Harnstoff für 1 g Cyanursäure, während bei den Vers. 0,60 g gefunden wurden. (RAL. [4.] 5. 1. Sem. 668—73. [5/5.*]; ACF. 10. 3—10. Messina. Pharmakolog. Institut.) BORNTRÄGER.

Quinquaud, *Wirkung der Glykoside und namentlich des Phloridzins auf den Organismus.* Einige Glykoside scheinen sich im Organismus einfach zu spalten, so daſs ein Teil des gebildeten Zuckers im Harne wieder gefunden wird. Beim Genuſs von mehreren anderen Glykosiden (Phloridzin) entsteht eine so starke Diabetes, daſs der Harnzucker unmöglich von der eingeführten Substanz herrühren kann. Die Menge des Blutzuckers bleibt dabei unverändert, auch scheint das Leberglykogen an der Zuckerbildung keinen Anteil zu nehmen. Nach Phloridzineinspritzung beobachtet man zuerst eine mäſsige Herabsetzung des respiratorischen Gaswechsels und eine Verminderung des ausgeschiedenen Harnstoffs, später bisweilen eine leichte Vermehrung des absorbierten O, der ausgeatmeten CO_2 und des ausgeschiedenen Harnstoffs. (CPh. 1889. 71. 25/5.) SACHSSE.

Imanuel Munk, *Über die Wirkungen der Fettsäuren und Seifen im Tierkörper.* Vf. hat bei Hunden u. Kaninchen nach Einspritzung von Natronseifen (der Ölsäure oder einem Gemisch von ölsaurem und palmitinsaurem Natron) eine Abschwächung und Abnahme der Herzschläge beobachtet. Flüchtige Fettsäuren (buttersaures Natron) schwächte die Herzthätigkeit nicht nur nicht, sondern die Herzschläge wurden etwas häufiger und fühlbar kräftiger. Die Seifen wirken in um so kleineren Gaben herzlähmend, je schneller sie ins Blut eingespritzt werden. Von den mit dem Pfortaderblut eintretenden Seifen hält die Leber einen groſsen Teil zurück, bezw. wandelt diesen chemisch um, weshalb nur ein Bruchteil derselben in den allgemeinen Kreislauf gelangt, u. die Wirkung auf das Herz eine nur mäſsige ist. Wird aber durch schnelle Injektion die Leber mit Seifen überschwemmt, so geht ein mehr oder weniger groſser Anteil unverändert durch. Aber auch in diesem Falle wirkt die Leber noch zurückhaltend. Ein Unterschied hinsichtlich der Wirksamkeit der Seifen aus gesättigten Fettsäuren und der aus ungesättigten Säuren (Ölsäuren) hat sich nicht bestimmt herausgestellt. Übrigens kann nur ein kleiner Anteil der im Darm resorbierten Seifen als solche ins Blut eintreten, der bei weitem gröſsere wird, gleichwie dies für die festen Fettsäuren nachgewiesen ist, synthetisch zu Neutralfett umgebildet, das in den Chylus übertritt. Seifen gehen in letzteren nicht über. Die ins Blut eintretenden Seifen haben endlich auch eine Verlangsamung der Blutgerinnung zur Folge. Es findet bei schneller Infektion kleiner Gaben in eine Körpervene Gerinnung des entnommenen Blutes erst nach $^1/_2$—1 Stunde ein, bei langsamer Einführung gröſserer Seifenmengen erst nach 7—24 Stunden. Die Erscheinungen lassen Analogieen in der Wirkung der in das Blut injizierten Seifen mit den auf gleichem Wege einverleibten Peptonen vermuten, doch sind beide Wirkungen voneinander wesentlich verschieden, insbesondere ist von dem die Giftwirkungen abschwächenden Einflusse der Leber beim Pepton nichts wahrzunehmen. (Cm. 27. 514—16. 13/7. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Heinrich Brunner, *Über Nitroprussidnatrium als Reagens auf kaustische Alkalien und alkalische Erden.* Nitroprussidnatrium ist nicht nur ein Reagens auf l. Metallsulfide und Sulfhydrate, sondern auch auf l. Metalloxyde u. Hydrate, mit denen es intensiv gelbe Färbung giebt. Das Einwirkungsprod. von Natriumhydrat auf Nitroprussidnatrium wird erhalten, indem man eine wss. Lsg. des ersteren mit Natron-

;e bis zum Eintreten einer Orangefärbung versetzt und dann A. zufügt; es scheidet ein dunkelgelbes Öl ab, das nach längerem Stehen zu schönen orangefarbenen stallen erstarrt. Die wss. Lsg. derselben giebt mit Metallsalzen Ndd. von ver-ɔdenen Färbungen. (SchwW. **27**. 237—39.) BODLÄNDER.

M. v. Nencki, *Die Prüfung der käuflichen Reagenzien zur Elementaranalyse ihre Reinheit.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs nach dem kürzlich von UCH in einem kleinen Buche (Darmstadt, Verlag von L. BRILL 1888) empfohlenen ahren leicht wesentliche Verunreinigungen übersehen werden können, so z. B. der t, welchen das käufliche Kupferoxyd häufig enthält, oder Bleioxyd, welches im assauren Blei zuweilen in gröſseren Mengen und hier wohl als absichtliche Ver-lung vorkommt. (MCh. **10**. 233—35. 15/6.) SACHSSE.

R. Rempel, *Zur Verwendung von Ammoniaknormallaugen.* Vf. empfiehlt, bei ndung von Ammoniak als Titerflüssigkeit folgende Punkte zu beachten: 1. Höch-halbnormale Lsgg. anzuwenden; je gröſser die Verdünnung, desto mehr wächst Genauigkeit. 2. Beim Titrieren ist stets die Ammoniaklsg. aus der Bürette in n einem Kolben befindliche Fl. zu tröpfeln. 3. Der Vorrat ist vor dem Gebrauch durchzuschütteln. 4. Als Aufbewahrungsflasche ist am besten der KNÖFLER'-Titrierapparat anzuwenden. 5. Es sind nie heiſse Lsgg. zu titrieren. (ZAng. 331—32. 15/2.) FRIEDHEIM.

Richard Kissling, *Zur Kenntnis des Natriumcarbonates.* Dasselbe verliert bei 00° bereits etwas Kohlensäure; bei der Darst. desselben aus Dicarbonat behufs ndung als Titersubstanz genügt Trocknen bei 120—130°. Dagegen kann bei achem Glühen, wie es üblich, Natronhydrat entstehen, welches zu Fehlern Ver-lung giebt. Zum Nachweis desselben bedient man sich einer Lsg. von HgI_2. , welche mit einer Spur NH_3 versetzt ist. (ZAng. 1889. 332—34. 15/2.) FRDH.

H. C. Vielhaber, *Über Maſsanalyse.* Das Natriummonocarbonat, als Grund-für die Maſsanalyse zu nehmen, wie KISSLING (ApZ. No. 52) empfohlen hatte, einige Schattenseiten. Als Urmaſs für diese Maſsanalyse eignet sich auch er die Oxalsäure, als der kohlensaure Kalk, den Vf. an Stelle der genannten b. vorschlägt. Es ist gleichgültig, ob man den natürlichen Doppelspat oder das te Carbonat nimmt. Letzteres müſste man aus einer h. Lsg. von Calciumnitrat ls Ammoniumcarbonat fällen, gründlich auswaschen und bei 125—140° trocknen. einer Chlorcalciumlsg. läſst sich reiner kohlensaurer Kalk nicht fällen. Um nun dieses Salz die Maſsanalyse zu gründen, fertigt man sich die von der Pharma-ie verlangten Lsgg. von HCl und Ätzkali (am besten noch etwas stärker) an. Eine n abgewogene Menge des fein gepulverten, getrockneten Doppelspates wird in schüssiger abgemessener Menge Salzsäurelsg. gel., erwärmt, um CO_2 zu vertreiben, dann unter Benutzung von Phenolphtalein mit Ätzkalilsg. zurücktitriert. Durch n Vers. erfährt man, um wieviel die Salzsäurelsg. und daher auch die Alkalilsg. stark sind, wodurch beide richtig gestellt werden können. Von der richtigen äure ausgehend, kann die Silberlsg. angefertigt werden; man muſs dann die HCl-Lsg. der Kalilsg. vorher absättigen. Die Kaliumpermanganatlsg. bewahrt man am besten in em zur Spritzflasche eingerichteten Hyalithglase auf, dessen Blaserohr auch nach ten gebogen ist, wodurch die Haltbarkeit eine bessere ist. Ihr Titer wird dann durch s kontrollierte Oxalsäurelsg. eingestellt. Für die Einstellung der Jodlsg. acceptiert die Methode von KALMANN, nach der in abgemessene Mengen einer Jodlsg. H_2S geleitet wird, bis sämtliches Jod in HJ übergeführt ist; letzteres wird mit der n. Kalilsg. (Methylorange dient als Indikator) gemessen und richtig gestellt. n dieser Jodlsg. ausgehend, ist es nicht schwer, die Hyposulfitlsg. einzustellen, ser als diese ist aber für die Jodometrie die Natriumarsenitlsg. (ApZ. **4**. 989—90. 7. [Juli.] Soest.) PROSKAUER.

F. A. Flückiger, *Arsennachweis.* Um Arsen nach dem BETTENDORFF'schen

Verfahren nachzuweisen, soll man das Zinnchlorür in der Weise herstellen, daſs man Zinnsalz mit wenig HCl anreibt und bis zur Sättigung Chlorwasserstoff einleitet; D. der Lsg. 1,45, u. nicht geringer als 1,115. Es lassen sich noch mittels der Rk. $^1/_{100}$ mg As_2O_3 feststellen. Die Silbernitrat- und $HgCl_2$-Rk. geben noch $^1/_{100}$ mg As_2O_3 an. Vf. prüfte folgende Präparate mit der Bettendorff'schen Rk.: 1. Salz des Kaliums u. Natriums; 2. Magnesiumsulfat; 3. Zinksulfat u. Zinkoxyd; 4. Brechweinstein; 5. Bismutnitrat; 6. Alaun; 7. Eisenchlorid; 8. Glycerin; 9. Essigsäure; 10. Citronensäure; 11. HCl; 12. HNO_3 ist ausgeschlossen; 13. H_3PO_4; 14. H_2SO_4; 15. Weinsäure. Die Rk. erwies sich als brauchbar und vollauf genügend, in den meisten Fällen sogar als entschieden zweckmäſsig, dagegen nicht anwendbar bei Eisenpulver und Schwefelantimon. Letzteres oxydiere man durch abermals wiederholtes Kochen mit W., ev. unter Zusatz von 1 Tropfen HNO_3 (2 g Sb_2S_3 mit 60 ccm W.), tropfe in die Fl. so lange $N/_{10}$ $AgNO_3$-Lsg., als ein Nd. entsteht, und lasse letzteren sich absetzen. Nach dem Filtrieren füge man zur Flüssigkeit NH_3 (1 Vol. NH, D. 0,96, und 4 Vol. W.) bis zur Neutralisation hinzu; bei Ggw. von (noch $^1/_{4}$ %) As_2O_3 entsteht die Fällung von Silberarsenit. Der Nachweis des As in Sb_2S_3 durch Oxydation mit Bromwasser ist weniger angenehm und einfach. Die Bettendorff'sche Rk. steht hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit zwischen H_2S u. $AgNO_3$ oder $HgCl_2$. (ApZ. **4**. 725—27.) Proskauer.

Fritz Fuchs, *Eine Methode zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volum*. Die bisherigen Bestimmungsmethoden der CO_2 nach dem Volum leiden an dem Fehler, daſs ein Teil der entwickelten CO_2 von der Entwicklungsflüssigkeit absorbiert wird, u. daſs dieser Fehler sich nur schwer vollkommen beseitigen oder in Rechnung ziehen läſst. Vf. hat daher das Prinzip der übersättigten Lsgg. in Anwendung gebracht, d. h. die zur Entwicklung dienende Fl. ist mit CO_2 gesättigt, die Gasschicht über der Fl. ist ebenfalls reine CO_2, so daſs die Absorption überschüssiger CO_2 durch die Fl. von vornherein als ausgeschlossen erscheint. Der Apparat besteht aus dem langhalsigen Kölbchen *A* (Fig. 36) und dem Gasentwicklungsrohre *B*. Die zweite Bohrung des Stopfens *C*, durch welchen *B* hindurch geht, enthält das Fläschchen mit der Substanz und darüber einen gleichkalibrigen Glasstab.

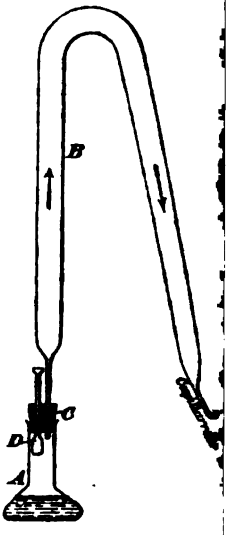


Fig. 36.

Man füllt das Kölbchen *A* mit verd. Salzsäure (1 : 1 oder 1 : 3) und leitet einige Zeit CO_2 ein, oder wirft doppeltkohlensaures Natron hinein. Man verschlieſst sodann mit einem Korke u. stellt das Kölbchen an den Ort, wo man die Unters. vornehmen will. Man saugt nun durch das Rohr *B* ca. 5 Min. einen Strom trockner Luft (in der Richtung der Pfeile). Die fein zerriebene Substanz (0,2—0,3 g) wird in dem Fläschchen *D* gewogen und in den Kautschukstopfen eingesetzt. Man verschlieſst und läſst einige Minuten stehen, damit die durch Anfassen erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, senkt den Apparat, bis das Kapillarrohr unter W. kommt, und stülpt die Meſsröhre darüber. Durch Hinabdrücken des Glasstabes wird das Fläschchen zum Hinabfallen gebracht. Man bringt auf gleiches Niveau und liest die gefundenen Kubikzentimeter ab. Die Berechnung ist einfach, u. die Belege, welche Vf. giebt, sind befriedigend. (Ref. vermiſst eine Korrektur bezüglich der Absorption der CO_2 durch das W. in der Meſsröhre.) (Ch. **13**. 873. 3/7.) Sachse.

M. A. von Reis, *Über Arsenbestimmung im Eisen.* Das Arsen ist oft in größeren gen im Fluß- und Roheisen vorhanden, als der Phosphor, und seine Ggw. beußt vermutlich die Eigenschaft des Eisens ebenso, wie die des Phosphors. Um Arsen Eisen nachzuweisen, versetzt man 10 g mit 100 ccm W. und 20 ccm konz. H_2SO_4 erwärmt, nachdem die Hauptrk. vorüber, zum Kochen. Der Rückstand, besteht den durch H_2S in saurer Lsg. fällbaren Metallen, namentlich Arsen und Kupfer; ird auf einem Filter gesammelt und durch HCl und Kaliumchlorat in Lsg. geht. Das Chlor wird verjagt, das Eisenchlorid wird durch Natriumhypophosphit iert, und Arsen und Kupfer werden durch Zufügung einer Lsg. von sulfocarbsaurem Ammon gefällt; man filtriert, wäscht mit verd. HCl und W., oxydiert Nd. mit konz. Salpetersäure unter Erwärmen, filtriert und fällt die Arsensäure der ammoniakalisch gemachten Lsg. mit Magnesiamixtur. Den Nd. bringt man Filter mittels HNO_3 (D. 1,2) in einen Platintiegel, dampft ein, glüht 5 Minuten rach zur Entfernung des Ammonsalzes und wägt. Zum Fällen des Arsens kann auch sulfokohlensaures Ammon (dargestellt durch Schütteln einer Mischung aus -Lsg. und gleichen Mengen 95%igen A. mit CS_2 bis zur Sättigung) anwenden. diesem Falle rührt man gut um, filtriert schnell, wäscht mit verd. HCl und mit W. aus, l. den Nd. in NH_3 und oxydiert die ammoniakalische Lsg. mit phosphorfreiem Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure, welche man, wie oben angegeben, tels Magnesiamixtur bestimmt. (St. **9**. 720—23.) BODLÄNDER.

H. Trillich, *Über Kohlensäurebestimmung im Trinkwasser.* Zur Vermeidung Fehlerquellen, die bei der Bestimmung der Summe der freien und halbgebundenen Kohlensäure nach PETTENKOFER und WOLFFHÜGEL eintreten, empfiehlt Vf., wie gt zu verfahren: 1. Der MgO-Gehalt des W. wird gewichtsanalytisch bestimmt, 100 ccm W. werden mit 5 ccm 10%ige $BaCl_2$-Lsg. und 45 ccm titrierter $Ba(OH)_2$-g. (7 g $Ba(OH)_2$ + 0,2 g $BaCl_2$ im l) versetzt, nach gutem Durchschütteln und stündigem Stehen werden je 50 ccm der klaren Lsg. mit HCl und Phenolphthalein iert (1 ccm HCl = 1 mg CO_2). Enthalten 100 ccm m mg MgO, sind 45 ccm ytwasser = a ccm HCl und erfordern 50 ccm der klaren Lsg. b ccm HCl zur tralisation, so sind in 1 l W. enthalten:

$$(a—3b—1{,}1\ m) \times 10\ mg\ freie + halbgebundene\ CO_2.$$

Zur gleichzeitigen Bestimmung der Gesamt-CO_2 titriert man ferner 50 ccm + Nd. Kochenille und HCl. Sind d ccm HCl verbraucht, so erhält 1 l W.:

$$(d—b—1{,}1\ m) \times 10\ mg\ Gesamt\text{-}CO_2.$$

Ang. 1889. 337. 15/6.) FRIEDHEIM.

David Lindo, *Analyse von Gläsern.* Der vom Vf. eingeschlagene Weg bei der alyse von Gläsern wird mitgeteilt; er unterscheidet sich nicht wesentlich von den lichen Methoden zur Unters. von Silikaten. Auch die Analysenresultate haben kein gemeineres Interesse. (ChN. **60**. 14—15. 33. und 41—42.) BODLÄNDER.

L. Perroni, *Bestimmung des Kupfers in Legierungen mit Hilfe von Invertzucker.* Titerflüssigkeit dient eine Lsg., welche 5,740 g Invertzucker pro Liter enthält u. rch Lösen von 5,453 g reiner Saccharose in 700 ccm h. W.; Zusatz von 100 ccm Normal-HCl, ½ständiges Erhitzen auf 100°, Neutralisieren mit NaOH und Auffüllen auf 1000 ccm dargestellt wird. Diese Lsg. wird durch Zusatz von 0,01 g Salicylsäure konserviert. 1 ccm dieser Lsg. entspricht unter den vom Vf. eingehaltenen Konzentrationsverhältnissen 0,01 g Cu, welches aus alkal., weinsauren Lsg. titriert wird.

Von der zu analysierenden Legierung wird eine etwa 1 g Cu entsprechende enge abgewogen, in wenig überschüssiger HNO_3 vom D. 1,2 gel. Man erhitzt, bis kein Gas mehr entweicht, verd. mit W., kocht nochmals und bringt auf 100 ccm.

Von dieser Fl. werden 20, 40 oder 50 ccm mit einer 40%igen NaOH-Lsg. neutralisiert und sodann mit einem gleichen Vol. einer Lsg. von 200 g Seignettesalz und 70 g NaOH im Liter versetzt. In dieser Weise resultiert eine Lsg. von der gleichen Zus., wie sie die FEHLING'sche Lsg. nach SOXHLET's Vorschrift besitzt. Man fügt nunmehr das Dreifache des Vol. Cu-Lsg. an W. hinzu, erhitzt zum Kochen, setzt von der Invertzuckerlsg. bis zur völligen Entfärbung hinzu, indem man sich in allen an die bekannten, von SOXHLET für die FEHLING'schen Titrierungen bekannt gegebenen Vorsichtsmaßregeln hält. Vf. hat durch Belegverss. die Brauchbarkeit dieser Methode nachgewiesen. (BF. **28**. 129—33. Mai. Sampierdarena.) BORNTRÄGER.

Finkener, *Trennung des Kupfers vom Antimon.* Wird aus einer Sb-haltigen salpetersauren Lsg. von Cu durch KJ und SO_2 Kupferjodür abgeschieden, so enthält der Nd. Sb, auch wenn vorher Weinsäure zugesetzt war. Indessen gelingt es, das Kupferjodür frei von Sb zu bekommen, wenn vor der Abscheidung eine hinreichende Menge Fluorkalium zugesetzt wird. Beim Fällen einer neutralen oder schwach alk. Cu-Lsg. durch überschüssiges Schwefelammonium bleibt etwas Cu gel. Dieser Übelstand läßt sich vermeiden, wenn man zu einer stark alkal. Cu-Lsg. nur so viel H_2S giebt, daß derselbe mehr als ausreichend ist, um alles Cu zu fällen, aber nur den kleinen Teil des NH_3 in Schwefelammonium überführen kann. Wird eine solche Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt, so ballt sich der Nd. zusammen und läßt sich dann gut filtrieren und mit ausgekochtem W. auswaschen. Die Ggw. von Weinsäure in der Lsg. ändert dieses Verhalten nicht. In einer unter Zusatz von Weinsäure und reichlich NH_3 vermischten Lsg. von $SbCl_3$ bringt wenig H_2S einen Nd. hervor. Wird aber statt des Trichlorids das Pentachlorid angewandt, so bleibt bei gleicher Behandlung die Lsg. klar. Die Fluoride verhalten sich wie die Chloride. (MTBerl. **7**. 3. ChZ. **13**. Rep. 201. 20/7.) SACHSSE.

Oliver's *Reagens auf Galle im Harn* besteht aus einer Lsg. von 2,0 pulverisiertem Pepton, 0,25 Salicylsäure, 30 Tropfen Essigsäure in 240,0 destillierten W., welche bis zu voller Durchsichtigkeit filtriert wird. In 4,0 dieser Lsg. werden 20 Tropfen des zu untersuchenden Urins gethan, und bei Gg. von Galle in demselben bildet sich eine Opaleszenz, welche dem Gehalte derselben entsprechend intensiv ausfällt (Med. Press.). (PZtg. **34**. 482.) ARENDT.

C. Reichl, *Eine neue Reaktion auf Eiweißkörper.* Setzt man zu einem Eiweißkörper 2—3 Tropfen einer alkoh. Lsg. von Benzaldehyd etwas mäßig kons. H_2SO_4 und einen Tropfen Ferrisulfatlsg., so tritt nach einiger Zeit oder beim Erwärmen sofort Blaufärbung des Eiweißs, bezw. wenn dasselbe gel. war, der Lsg. ein. Die Rk. ist nicht so empfindlich, wie die Xanthoproteïnsäure und die MILLON'sche Rk. Auch Salicylaldehyd, sowie Benzoylchlorid geben Farbenrkk. mit Eiweißkörpern. (MCh. **1**. 317—20.) BODLÄNDER.

Raoul Brullé, *Reaktionen der Öle mit Silbernitrat.* Behandelt man 10 ccm eines Öles mit 0,5 ccm rauchender Salpetersäure in einer Porzellanschale, indem man unter lebhaftem Umschwenken erhitzt, bis sich Schaum bildet, so erhält man je nach den Ölen verschiedene Färbungen. Man setzt nun 5 ccm einer 25%ig. Lsg. von Silbernitrat in 90%ig. A. hinzu und fährt dann mit dem Erhitzen fort. Es kommt dann bei weiterem Erhitzen bei ungefähr 115° ein Augenblick, wo sich das Silbersalz lebhaft unter Abscheidung von metallischem Ag zers. Man setzt das Erhitzen noch etwas fort und beobachtet dann an den Wandungen der Schale die Färbung der dünnen Ölschicht, wenn man die Schale etwas neigt, und andererseits die auf der Oberfläche der Fl. schillernden metallischen Reflexe. Verseift man die Öle und behandelt sie dann nach derselben Methode, so sind die erhaltenen Färbungen gleich verschieden, wie die folgende Tabelle zeigt, bei welcher sich Vf. der in der Aquarellmalerei üblichen Farbenbezeichnung bedient.

	Im natürlichen Zustande		Verseift	
le von	Ölschicht	Reflex	Ölschicht	Reflex
liven	Olivengrün	Grün	Orangé de Mars	Vert de Chypre
aumwollen	Grün	Berggrün	Terre de Sienne	Kobaltviolett
esam	Chromgrün	Sèvres-Blau	Goldgelb	Kobaltviolett
rdnufs	Gelbgrün	Smaragdgrün	Laque de Perse	Hellviolett
ohn	Olivengrün	Blaugrün	Ocre d'or	Blau
eindotter	Laque de Perse	Hellblau	Chrome foncé	Blau
ein	Sang-Dragon	Smaragdgrün	Schwarz	Grün
übsen	Laque de Perse	Vert de Chypre	Carminbrulé	Lasurblau.

Ggw. fremder Öle im Olivenöle läfst sich nach diesen Färbungen entdecken. 199. 118—19. [15/7.*].) SACHSSE.

M. Boymond, *Fehling'sche Pastillen zur Ermittelung des Zuckers im Urin.* mpfiehlt, die FEHLING'sche Lsg. in Pastillenform zu bringen. Zu diesem Zweck er Pastillen von zweierlei Art her. Pastillen No. 1 bestehen aus einem gut geneten Gemenge von weinsteinsaurem Natron und Kupfersulfat, woraus durch k Pastillen von 0,2 g Gewicht geformt wurden. Pastille No. 2 enthält die entehende Menge Kali causticum. Zum Gebrauche l. man je eine Pastille 1 u. 2 in 0 ccm W. erhitzt und fügt dann den Urin in kleinen Mengen allmählich zu. Bei endung der Pastillen werden alle Unannehmlichkeiten der FEHLING'schen Lsg. ieden, und es kann der Arzt an jedem Orte schnell und bequem seine Unters. ehmen. (Rep. de Pharm. **45**. 241; ChZ. **13**. Rep. 199. 13/7.) SACHSSE.

Kochenille *im Weine.* Man wendet Kochenille an, um den Farbenton der pe zu heben. Um diesen Farbstoff im Weine nachzuweisen, versetzt man ihn Soda, womit derselbe grau bis lila gefärbt wird. Diese Farbe erhält sich auch Kochen der Fl. Bringt man ein Stückchen von mit Thonerdeacetat gebeizte 20 Stunden lang in den so gefärbten Wein, erhitzt auf 100°, so färbt sich die weinfarbenviolett und ändert sich nicht durch Kupferacetat (ausgenommen, Fuchsin vorhanden ist). In einer Chlorzinklsg. auf 100° erhitzt, dann mit lsg. gewaschen und getrocknet, entsteht auf dem Faden eine Purpurfärbung, rend reiner Wein die Seide graublau färbt. (RFa. **2**. 218. 15/7.) PROSKAUER.

Monnet, *Extraktion des Farbstoffs aus dem Weine.* Statt essigsaures Blei anenden, wie es MULDER gethan, wendet Vf. Natriumarsenit an u. fixirt den Farbf auf das durch H_2S gefällte Schwefelarsen. In diesem Zustande ist er in A. l., bleibt beim Verdampfen mit violetter Farbe zurück. Die blaue Farbe des LDER'schen Prod. ist auf die Einw. der Essigsäure zurückzuführen, welche man A. zusetzen mufs, um den auf Schwefelblei fixierten Farbstoff zu lösen. Vf. t, dafs das Schwefelarsen den Farbstoff in derselben Weise bindet wie Kohle. r. [3.] **2**. 3. [14/6.*] 5/7.) SACHSSE.

Herles, *Nachweis von Raffinose.* Nach dem Vf. rühren gewisse Differenzen bei Bestimmung von Raffinose mittels der Inversionsmethode in Melassen und den diesen gewonnenen Saccharaten daher, dafs die Melassen eine linksdrehende oder ch neutrale Substanz enthalten, die nach der Inversion stärker linksdrehend wird dernach die Polarisation beeinflufst. Sie scheint ein gröfseres Diffusionsvermögen Rohrzucker zu besitzen, und sich daher z. B. in Osmosewässern anzuhäufen, bei en (ohne dafs Kupferlösung reduziert wird) die Inversionspolarisation stets mehr ker angab, als die direkte. Vf. glaubte früher, obige Differenzen dadurch erklären sollen, dafs durch Einw. der Alkalien im Laufe der Fabrikation aus dem Zucker inose entsteht, besondere genaue Vers. überzeugten ihn jedoch, dafs diese Angabe LLET's total falsch sei, da unter keiner Bedingung nur eine Spur Raffinose entstand.

Vf. schliefst sich daher der Ansicht LIPPMANN's an, dafs die Raffinose als solche in der Rübe enthalten sei, u. wird diesen Gegenstand noch weiter verfolgen. (BdZ. 18. 455; ChZ. 13. Rep. 203. 20/7.) SACHSSE.

L. Sansoni, *Studien über die Reaktionen, welche zur Feststellung der Gegenwart freier Salzsäure im Magensafte dienen.* Vf. hat die Unterss. von GIACOSA und von MOLINARI (89. I. 651) über den gleichen Gegenstand fortgesetzt. Seine Unterss. wurden ausgeführt mit Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Milch-, Essig-, Wein-, Citronen-, Butter-, Ameisen- und Benzoësäure, von welchen $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ u. $^1/_{200}$ Normallsgg. angewendet wurden. Von der Benzoësäure konnte indessen die Zehntel-normallsg. nicht dargestellt werden, weil diese Säure zu wenig l. ist. Als Indikatoren dienten vor allem die für diesen Zweck von den verschiedenen Autoren als die geeignetsten angesehenen, nämlich Tropäolin (00 von SCHUCHARDT), Kongorot, Methylviolett, das MOHR'sche (*Eisenrhodanidpapier*), dasjenige von GÜNZBURG (87. 1569) und jenes von BOAS (89. I. 34.)

Die Schlufsfolgerungen des Vf's. sind die nachstehenden:

Die unorganischen Säuren reagieren viel stärker als die organischen, mit Ausnahme der Oxalsäure. Am stärksten wirken HCl, HNO_3 und H_2SO_4, welche sich unter einander fast gleichkommen. H_3PO_4 wirkt schwächer als Oxalsäure und diese so, wie die schwächeren organischen Säuren. Von letzteren ist die Oxalsäure die stärkste, und es folgen der Reihe nach die Milch-, Wein-, Ameisen- und Citronensäure, schliefslich die Essig-, Butter- und Benzoësäure, welche letzteren gar nicht oder nur schwach reagieren.

Von den Indikatoren sind die empfindlichsten der Reihe nach: GÜNZBURG's Reagens (entdeckt HCl in Lagg. von 0,0144‰), Kongorot, Tropäolin, das Reagens von BOAS, das Eisenrhodanidpapier und das Methylviolett. Die Indikatoren lassen sich in zwei Gruppen teilen, wenn man die Beschränkung der Rk. auf wenige oder viele Säuren ins Auge fafst. Die eine Gruppe umfafst das GÜNZBURG'sche Reagens, das Eisenrhodanidpapier und das Reagens von BOAS, welche nur mit unorganischen Säuren und Oxalsäure reagieren, wenigstens in nicht zu konz. Lag. Die andere Gruppe umfafst das Tropäolin, Methylviolett und Kongorot, welche auch mit organischen Säuren reagieren, namentlich das Kongorot, welches sich fast gegen alle Säuren, aufser Buttersäure, gleich empfindlich erwies. Bei einigen Indikatoren treten vor der Endreaktion Übergangsstadien auf, welche eine Ungewifsheit darüber lassen, ob eine Rk. erfolge oder nicht. Bei anderen Indikatoren ist dagegen die Rk. scharf, namentlich so bei dem Reagens von GÜNZBURG, weniger schon beim Eisenrhodanidpapier (MOHR). Alle anderen Indikatoren zeigen sich in dieser Hinsicht mehr oder weniger unsicher.

Zum Nachweise freier HCl im Magensafte empfiehlt sich vor allem das Reagens von GÜNZBURG und sodann das Eisenrhodanidpapier. (ACF. 9. 329—50. Ju[illegible] [März.] Turin. Labor. di Farmacologia e Chimica fisiologica.) BORNTRÄGER.

R. Pott, *Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Harnsäurebestimmung nach Folin-Salkowsky für normale und pathologische Harne.* Die Methode von SALKOWSKY vermeidet den Hauptfehler, welche der Bestimmung nach HEINTZ anhaftet, dafs ein stets nicht immer gleich bleibender Anteil der Harnsäure ungefällt bleibt, ist aber nach SALKOWSKY's eigenem Urteil mühevoll und umständlich auszuführen. Neu ist auch die Methode von FOKKER, modifiziert von SALKOWSKY. Dieselbe gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des sauren harnsauren Ammoniaks. Dasselbe ist in W. unl., aber es löst sich etwas im Harne. Die Harnsäure wird zunächst in alkal. Lag. als saures harnsaures Ammoniak gefällt, dann das saure Sals durch Salzsäure in Harnsäure übergeführt. Vf. vergleicht nun beide Methoden miteinander und findet, dafs die FOKKER'sche Methode nicht nur für normale, sondern auch für pathologische

Harne anwendbar ist. Sie dürfte der SALKOWSKY'schen schon wegen deren Umständlichkeit vorzuziehen sein, umsomehr, als es noch nicht einmal sicher feststeht, daſs die nach der FOKKER'schen Methode öfter zu hoch als zu niedrig gefundenen Harnsäurewerte nicht die wirklich durch den Harn täglich ausgeschiedenen Harnsäuremengen angeben. (PAr. **45**. 389—400. 22/7.) SACHSSE.

Rudolf Benedikt und **Anton Grüſsner**, *Zur quantitativen Bestimmung von Methoxyl.* Im Laufe der zahlreichen Methoxylbestimmungen, welche Vff. ausgeführt haben, hat sich herausgestellt, daſs die Anordnung, welche ZEISEL (**86**. 439. 891) seinem Apparate gegeben hat, wesentlich vereinfacht werden kann. Der neue Apparat der Vff. besteht wesentlich aus drei Teilen, nämlich dem Kölbchen, in welchem die Substanz mit Jodwasserstoffsäure gekocht wird, einem Kugelapparate, welcher zugleich als Rückfluſskühler und Waschapparat dient, und einem oder zwei Kölbchen, welche zur Aufnahme der Absorptionsfl. bestimmt sind. Aus der folgenden Abbildung (Fig. 37) ist die Anordnung des Kugelapparats ohne weitere Beschreibung verständlich. Derselbe wird ein für alle mal in das Kühlgefäſs eingesetzt. Um denselben zu halten, benutzt man die Flasche C. Man bringt in dieselbe 0,5 g möglichst fein zerriebenen Phosphor und etwas W. und schiebt dann das Rohr *c* durch den durchbohrten Stopfen der Flasche C, was mit einer gewissen Leichtigkeit geschehen muſs. Durch Einsinken in die Flasche C kann man nun deren Inhalt in die Kugel III u. II gelangen lassen, wobei man schlieſslich auch durch wiederholtes Aufsteigenlassen von destilliertem W. in dem Rohre *c* bis zu seiner oberhalb der Kugeln befindlichen Biegung dieses auswaschen kann. In das ebenfalls von den Vff. in zweckmäſsiger Weise abgeänderte Gefäſs *A* wird nun 0,2—0,3 g der Substanz eingewogen. Man fügt 10 ccm HJ von D. 1,70 hinzu, welche man nach HERZIG's Vorschrift vorher mit 8% Essigsäureanhydrid versetzt hat, verbindet mit *r* u. leitet CO_2 ein. Nun wird der Absorptionsapparat *B* u. *D* an *c* befestigt. In *B* befinden sich 5 ccm einer 40%ig Lsg. von Silbernitrat und 50 ccm fuselfreier 95%iger Weingeist. *D* mit gleicher Mischung gefüllt, ist eigentlich eine unnötige Vorsichtsmaſsregel, so daſs man *B* durch einen gewöhnlichen Kolben ersetzen kann, den man nicht durch einen Stopfen an *c* zu befestigen braucht. Durch den Kühler flieſst laues W., für dessen Herstellung Vff. ebenfalls Anweisung geben. Der Zufluſs u. Abfluſs aus dem Kühler ist, wie aus der Figur ersichtlich, geregelt.

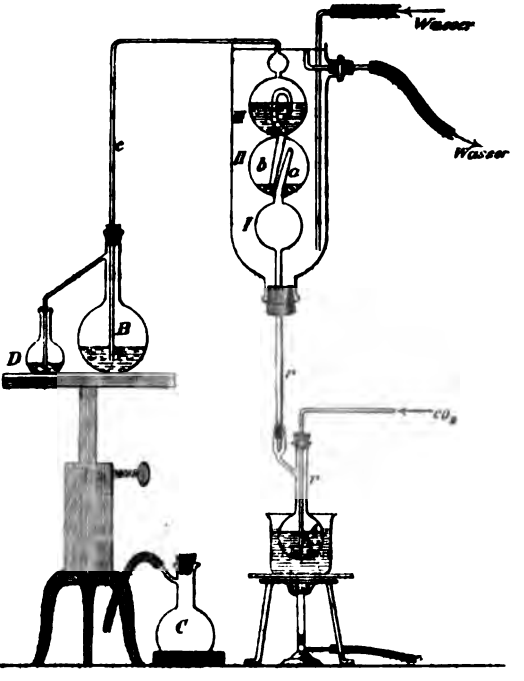


Fig. 37.

Aus der in *A* sd. Fl. steigen nun die mit CO_2 gemischten Dämpfe nach I, wo-

selbst sich die HJ nahezu vollständig mit dem Wasserdampfe kondensiert u. zurückfließt, während das Jod sich in Krystallen absetzt. Die Jodmethyldämpfe werden mit wenig Jod durch die CO_2 nach II geführt, wo sie das darin enthaltene W. nebst dem größten Teil des roten P nach III drängen, endlich passieren die Gase die Kugel III, in welcher die letzten Anteile des Jods zurückgehalten werden, u. gelangen durch *c* in die Silbernitratlsg., von welcher das Jodmethyl begierig aufgenommen wird und den weißen, aus Silberjodid-Silbernitrat bestehenden Nd. erzeugt. Wenn sich die Fl. nach 1—2stündigem Durchleiten von CO_2 über dem Silberniederschlag völlig geklärt hat, entfernt man die Kolben *B* und *D*, dann nimmt man den Kolben *A* ab und sammelt zunächst die an der Innenwandung des Rohres *c* haftenden Teile des Nd. Zu diesem Zwecke spült man *c* mit Hilfe der Waschflasche *O* in der beschriebenen Weise mit W. nach.

Der Inhalt der Waschflasche wird sodann genau nach ZEISEL's Vorschrift in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas gespült. Die in dem Kolben *B* (u. *D*) befindliche alkoh. Fl. wird vom Silberjodid-Silbernitrat in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt dekantiert, noch 2—3 mal mit je beiläufig 30 ccm W. umgeschwenkt und nach dem Absitzen von gelbem Jodsilber abgegossen. Das letztere wird in das kleinere Becherglas gespült, mit 20 ccm verd. Salpetersäure (1 : 1) versetzt und erwärmt. Die alkoh. Fl. in dem größeren Becher wird mit W. auf ca. 300 ccm verd., mit einigen Tropfen verd. Salpetersäure versetzt, durch Erhitzen vom A. befreit und schließlich mit h. W. auf 300 ccm gebracht. Endlich sammelt man den AgJ-Nd. aus beiden Bechern am besten auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 120° und wägt.

Die Operationen des Entleerens, Reinigens und Füllens des Apparates sind leicht u. in kurzer Zeit auszuführen, u. die Resultate genau. (ChZ. **13**. 872—73. 3/7.) SACHSSE.

Hans Graf von Toerring, *Ein neues Verfahren der Glycerinbestimmung in Wein und Bier.* Das vom Vf. zur Bestimmung des Glyceringehaltes in der Braunweinschlempe angewandte Verfahren (**89**. I. 332) findet auch vorteilhaft Anwendung für die Unters. von Bier und Wein. Man verdampft 50 ccm Bier oder 15 ccm Wein auf dem Wasserbade bis auf etwa 10 ccm, fügt nach der Abkühlung 15 g gebrannten Gips zu, rührt die M. schnell gut um und extrahiert das schließlich erhaltene Pulver im Heberextraktionsapparate mit heißem, absolutem A. Den alkoh. Extrakt versetzt man mit W., verjagt den A. und destilliert das Glycerin zur Trennung von den nicht flüchtigen Bestandteilen des Auszuges im Vakuum bei 180°. Im Destillat bestimmt man das Glycerin nach DIEZ (**87**. 877) als Glycerinbenzoat. Verss. mit reinen Glycerinlsgg. und mit Bier, dem bestimmte Mengen Glycerin zugesetzt waren, ergaben die große Genauigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens. Bei dem in den Vereinbarungen der bayrischen Chemiker vorgeschlagenen Verfahren geht ein großer Teil des Glycerins durch Verflüchtigung verloren, welcher Fehler allerdings teilweise durch einen hohen Gehalt des als „Glycerin" erhaltenen Prod. von verunreinigenden Substanzen kompensiert wird. (ZAng. 1889. 362—65. Landwirtschaftl. Versuchsstation f. Bayern.) BODLÄNDER.

J. Muter und L. L. de Koninck, *Verbesserte Methode zur Analyse von Fetten und Ölen.* Der früher von MUTER angegebene Apparat wird von den Vff., wie aus Fig. 36. ersichtlich, umgestaltet. Bei Temperaturen über 15,5° wird der Apparat durch einen Wassermantel gekühlt. — 3 g der Probe werden mit 50 ccm A. und einem Stück KOH im Wasserbade verseift, zur Lsg. Phenolphtalein gefügt, mit Essigsäure bis zur schwachsauren Rk. dann mit alkoh. Kalilauge bis zum Eintritt der Rotfärbung versetzt. Bei dunkeln Ölen wendet man Phenolphtaleïnpapier an. Die so neutralisierte Lsg. wird in eine in einem 500 ccm Becherglase zum Kochen gebrachte Mischung von 200 ccm W. u. 30 ccm 10% Bleiacetatlsg. allmählich unter stetem Umrühren eingegossen, schnell abgekühlt, die klare Lsg. abgegossen, der R

mit heifsem Wasser ausgewaschen und die Bleiseife in verschliefsbarer Flasche mit ca. 120 ccm abs. Ä. durch 12stündige durch Schütteln unterbrochene Behandlung in Lsg. gebracht. Die Lsg. wird in die Bürette filtriert, bis zum Verschwinden der Bleireaktion mit Ä. nachgewaschen — der Trichter ist bedeckt zu halten —, bis zur 250 ccm Marke mit HCl (1 : 4) nachgespült und bis zur Klärung des W. geschüttelt. Nach dem Absetzen wird durch *b* die wss. Schicht abgezogen u. dies nach Aufgeben von W. bis zur Entfernung der Säure wiederholt, dann stellt man durch event. Zusatz von W. den unteren Rand der Ölschicht auf O ein, füllt auf ein passendes Volum (ca. 200) Ä. auf, mischt, läfst durch *c* einen aliquoten Teil in eine ERLENMEYER'sche Flasche abfliefsen, destilliert den Ä. zum gröfsten Teile ab, setzt 50 ccm A. 1 Tropfen Phenolphtalein zum R und titriert mit $^1/_{10}$ Normalsoda (1 ccm = 0,0282 Ölsäure).

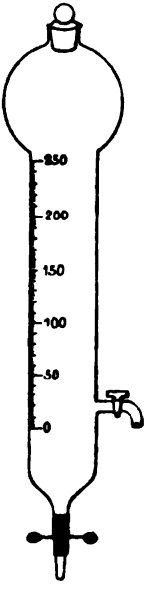


Fig. 38.

Um die Jodzahl zu bestimmen, werden 50 ccm der ätherischen Lsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50° durch Durchleiten von reiner trockener Kohlensäure vom Ä. befreit, 40 ccm HÜBL-Reagens und nach 12stündigem Stehen bei Abschluſs des Lichtes, 25 ccm 10% Jodkaliumlsg. zugesetzt, mit W. auf 250 ccm verd., mit 15 ccm $CHCl_3$ ausgeschüttelt und mit Hyposulfit titriert. Ein Blankoversuch mit derselben Menge Reagens allein ergiebt die von dem so gewonnenen Ergebnis abzuziehende Jodmenge, die Differenz auf 100 g berechnet, das Jodabsorptionsvermögen. (Anl. **14**. 61—65. [1/4.].) FRIEDHEIM.

H. Droop Richmond, *Bestim. des Fettes in der Milch.* Eine Vergleichung der Methoden von ADAMS (Auftrocknen der Milch auf Papier), von SOXHLET (Benutzung von Gips zum gleichen Zweck), von STORCH (Anwendung von Bimsstein) u. der Kieselguhrmethode zeigte, daſs bei richtiger Ausführung alle vier Methoden übereinstimmende Zahlen liefern. Die ADAMS'sche Methode hat zuweilen ungenaue und zu hohe Zahlen ergeben, weil das Papier eine Substanz enthält, die in den äth. Extrakt übergeht und nur sehr schwer durch vorherige Extraktion mit Ä. entfernt werden kann; diese Substanz ist das Calciumsalz einer Harzsäure, welches durch neutrales Ä. nicht gel. wird, wohl aber bei Ggw. von Milch von etwas saurer Rk. Dieses Ergebnis wurde unabhängig von dem gleichen, von SOXHLET angegebenen (**89**. I. 38) erhalten. Wendet man ein mit saurem Ä. oder A. extrahiertes Papier an, so ergeben sich gleiche Zahlen wie nach der Gips- und Kieselguhrmethode; bei den beiden letzteren muſs vor der Extraktion eine feine Pulverisierung der Substanz stattfinden weil sonst kleine Mengen Fett der Extraktion entgehen. Das ADAMS'sche Verfahren hat insofern einen Vorteil, als das Papier das feste Nichtfett einigermaſsen von dem Fett absondert, indem die wss. Lsg. des letzteren in das Papier eindringt, das Fett auf demselben zurückbleibt. Den ähnlichen Einfluſs üben Kieselguhr und Bimsstein aus, welche auch noch den Vorzug haben, leicht pulverisierbar zu sein. Bei der SOXHLET'schen Methode dringen festes Nichtfett und Fett gleichzeitig in den Gips ein, und das Fett kann, wenn nicht feine Pulverisierung stattfindet, leicht von den anderen Substanzen eingehüllt werden und der Extraktion entgehen. — Die früher von HEHNER und dem Vf. (**88**. 341) angegebene Formel für die Beziehung des Fettgehalts F zu dem Gesamtrückstand T und zu D war auf Grund von Fettbestimmungen aufgestellt worden, die mit nicht genügend gereinigtem Papier gemacht waren; Vf. giebt die neue Formel:

$$T = 1{,}17\ F + \frac{263(D-1)}{D},$$

woraus sich als *D* des Fettes in der Milch = 0,839 und des festen Nichtfetts = 1,613 berechnet. Die Bestimmung des Gesamtrückstandes der Milch erfolgt am besten, wenn man Mengen von nicht mehr als 1—1½ g in weiten Gefäßen eindampft. Zahlreiche Verss. ergaben, daß, wenn man größere Mengen (5 g) in kleinen Gefäßen zur Trockne bringt, der dabei erhaltene Rückstand dunkel wird und bis um 0,2% zu gering ausfällt. (Anl. **14**. 121—31. [12/7.*].) BODLÄNDER.

G. E. Patrick, *Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettes in der Milch.* In einem cylindrischen, in der Mitte auf einen Durchmesser von 5 mm verengten, kalibrierten Gefäß wird ein gemessenes Quantum der Milch mit etwa dem anderthalbfachen Volum eines Gemenges aus 9 Raumteilen konz. Essigsäure, 5 Raumteilen konz. Schwefelsäure und 2 Raumteilen konz. Salzsäure erhitzt. Dabei lösen sich sämtliche Bestandteile der Milch, mit Ausnahme des Fettes, welches von dem Säuregemenge gar nicht angegriffen wird, zu einer vollständig klaren Fl., auf der das Fett schwimmt. Durch ein seitliches Rohr läßt man noch so viel von dem Säuregemenge zufließen, daß die Fettschicht gerade in den verengten Teil des Cylinders kommt u. dort nach Abkühlung auf 15° C. ihrem Volum nach genau gemessen werden kann. Das Verhältnis, in dem die Säuren gemischt sind, hat sich als das geeignetste erwiesen, um immer eine klare Lsg. des Nichtfetts zu bewirken, doch geben unter Umständen auch andere Mischungen gute Resultate. Die Ergebnisse differieren von den nach dem ADAMS'schen Verfahren erhaltenen um höchstens 0,1%. (ChN. **60**. 5. Iowa.) BODLÄNDER.

A. Vigna, *Beitrag zum Studium der Methoden zur Analyse der Butter.* Vf. hat die Methoden von DROUOT, AMBÜHL, sowie REICHERT-MEISSL-WOLLNY auf eine größere Anzahl von Buttermustern angewendet. Die Muster wurden teils von Produzenten der Stadt Asti, woselbst die Kunstbutter noch unbekannt sein soll, teils von renommierten Fabrikanten der Umgegend von Asti und anderen Regionen bezogen. Außerdem wurden Muster von Kunstbutter und gemischter Butter aus Mailand, Bologna und Marseille untersucht.

Vf. folgert aus seinen Versuchen, daß die Methode von DROUOT meistens mit denjenigen der anderen Methoden übereinstimmende Resultate liefert. Jene Prüfungsmethode kann als vorläufiger Versuch Anwendung finden. Indessen kann bei derselben schlecht bereitete Naturbutter bisweilen mit einer gemischten Butter verwechselt werden, welche nicht gar zuviel Kunstbutter enthält. Eine Erkennung von weniger als 20% Oleomargarin in einer Butter hält Vf. mit dieser Methode für unmöglich.

Die Bestimmung des D. des Fettes der Butterproben bei 100° nach AMBÜHL's Methode (**88**. 567) ergab für Proben von Naturbutter das D. 0,8638—0,8671, im Mittel 0,8655. Alle Kunstbutterproben gaben niedrigere Werte, und zwar reines Margarin ein D. unter 0,8580, Margarinbutter ein D. von nicht über 0,8595, und gemischte Butter ein D. von 0,8595—0,8634, je nach ihrem Gehalte von Naturbutter. Die Unterscheidung einer Naturbutter von einer Mischbutter mit weniger als 40% Margarin hält Vf. nach dieser Methode für unmöglich. Trotzdem empfiehlt er auch diese Methode zu Vorprüfungen.

Eine viel größere Bedeutung kommt der Methode REICHERT-MEISSL-WOLLNY zu. Unter den vom Vf. untersuchten obigen (23) Mustern Naturbutter gaben (je 5 g Butterfett):

3	einen Titer	von über 30	ccm (korr.)	Zehntelnormallauge
2	„	28—30	„	„
10	„	26—28	„	„
5	„	24—26	„	„
2	„	22—24	„	„
1	„	unterhalb 22	„	„

Das Maximum war 31,79 und das Minimum 20,68 ccm. Dies beweist, dafs LONGI (89. I. 551) Recht hat, wenn er den Minimalwert auf 20 ccm herabzusetzen vorschlägt. Ein wesentlicher Einfluſs des Ranzigwerdens der Butter auf ihren Titer lieſs sich nicht erkennen.

Die Anbringung der MANSFELD'schen (88. 870) und der GOLDMANN'schen (88. 648) Modifikationen an der WOLLNY'schen Methode erkannte Vf. als zwecklos.

Für die Titrierung der überdestillierten Fettsäuren giebt Vf. der Zehntelnormalkali- oder -natronlauge den Vorzug gegenüber der Barytlsg. Als Indikator wendet er Lackmus an. Das zum Verseifen des Butterfettes dienende Ätznatron muſs frei von Nitraten, Chloriden und möglichst frei von Carbonaten sein.

Die Schluſsfolgerungen aus dieser Arbeit sind die nachfolgenden:

1. Es war immer möglich, mit der gröſsten Sicherheit die Künstlichkeit einer Butter mit Hilfe jener drei Methoden zu erkennen, sofern die Butter mindestens 40% Margarin enthielt.

2. Ziemlich sicher ist noch eine Beimischung von mindestens 33% Margarin.

3. Beimischungen von 33 bis zu 25% herab sind nicht mehr sicher zu erkennen. (Staz. 16. 397—409. 4/5. [23/3.] Asti. R. Staz. enolog.) BORNTRÄGER.

S. Salvatori, *Über die Methoden zur Analyse der Butter. Bestimmung der Fettsäuren.*

I. Bei genauer Befolgung der Methode von HEHNER (78. 174) fand Verfasser in zwölf Proben *italienischer Butter* 85,75—87,69 % an *unlöslichen Fettsäuren*. Eine Variation in der Menge des angewandten Butterfettes oder des zum Waschen der unl. Fettsäuren dienenden W. bewirkt Unterschiede in den Resultaten. Ferner zeigten die verschiedenen Schichten eines langsam erstarrten Butterfettes unter einander abweichende Gehalte an unl. Fettsäuren.

Die von DALICAN (Monit. scient. 12. 989) modifizierte HEHNER'sche Methode gab stets höhere (um 1,05—1,48%) Gehalte an unl. Fettsäuren, als die ursprüngliche HEHNER'sche Methode. Da beim Trocknen der unl. Fettsäuren bei 100° sich konstantes Gewicht nicht erhalten lieſs, und fast immer eine Zers. erfolgte, so führt Vf. das Trocknen im Vakuum aus. Als die aus je 10 g Butterfett (HEHNER-DALICAN) abgeschiedenen Fettsäuren in A. gel., mit einem geringen Überschusse von alkohol. KOH behandelt und nun mit HCl unter Anwendung von Phenolphtalein zurücktitriert wurde, ergaben jene zwölf Buttersorten gröſsere Abweichungen unter einander, als sich solche im Gewichte der unl. Fettsäuren erwiesen hatten. In einem Falle war das Resultat sogar dem von Margarin gegebenen gleich. Dieser Operationsmodus ist somit unbrauchbar. Die Berechnung des mittleren Sättigungsäquivalentes der unl. Fettsäuren aus ihrem KOH-Verbrauche ergab für jene zwölf Buttersorten Werte, welche unter einander stark differierten (von 285,7—308,9), und teils gröſser, teils kleiner als der für Margarin bestimmte Wert (etwa 296) waren. Das mittlere Molekulargewicht der unl. Fettsäuren, d. h. die zur Sättigung von 1 Mol. KOH nötige Menge derselben ergab sich zu 255,3—273,3, während es für Margarin 274—276 ist. Da nun die Molekulargewichte der hauptsächlichsten unl. Fettsäuren der Butter, nämlich der Palmitin-, Stearin- und Oleïnsäure beziehungsweise 256, 284 und 282, und diejenigen der Laurin- und Myristinsäure 200, resp. 228 sind, und da andererseits bei zwei von jenen zwölf Buttersorten das mittlere Molekulargewicht der unl. Fettsäuren zu nur 255,3 gefunden worden ist, so können diese Proben auch Säuren mit niedrigerem Molekulargewichte, als es dasjenige der Palmitinsäure ist, enthalten haben. Bei den anderen Proben waren die Molekulargewichte (260,0 bis 273,3) der unl. Fettsäuren höher, als dasjenige der Oleïnsäure.

Aus der Sättigungskapazität der unl. Fettsäuren für KOH läſst sich auch das mit jenen verbunden gewesene *Glycerin* berechnen. Wird die Menge des Glycerins zu dem Gewichte der direkt bestimmten unl. Fettsäuren addiert, so kann man das

Gewicht der Glyceride mit unl. Fettsäuren berechnen. (Dabei ist das bei der Glyceridbildung austretende W. in Abzug zu bringen.) In dieser Weise ergaben sich für jene zwölf Butterproben 91,46—93,84% an Glyceriden mit unl. Fettsäuren.

Vf. erachtet, daſs die HEHNER'sche Methode derart abgeändert werden könne, daſs die Resultate entscheidender und schärfer werden.

II. Vf. hat weiter die Menge der *Glyceride mit löslichen Fettsäuren* in jenen zwölf Buttersorten zu bestimmen gesucht, indem er das saure Filtrat von den nach der Methode HEHNER-DALICAN abgeschiedenen unl. Fettsäuren aus 10 g Butterfett mit Zehntelnormallauge titrierte. Da die Verseifung mit genau bekannten Mengen Alkali und die Fällung der unl. Fettsäuren mit ebenfalls bekannten Mengen Säure vorgenommen worden war, so ergiebt die Differenz zwischen den im ganzen gebrauchten Kubikzentimetern Zehntelnormalsäure und Zehntelnormalbase, resp. der Überschuſs an ersterem Volum, ein Mittel, um das Alkaliäquivalent der l. Fettsäuren zu bestimmen. Dieses ergab sich bei obigen zwölf Buttersorten zu 33,60—44,77 mg KOH pro 1 g Butterfett. Hieraus würden sich, als Butterfett berechnet, an l. Fettsäuren 5,28—7,02% ergeben. Als die Summe der nach den beiden vorstehenden Methoden bestimmten Aciditäten der unl. und l. Fettsäuren gebildet wurde, resultierten Werte, die mit den direkt nach KÖTTSTORFER's Methode gefundenen sehr gut übereinstimmten.

Wenn man die Menge der Glyceride mit unl. Fettsäuren von 100 abzieht, so resultieren für jene zwölf Buttermuster Reste zwischen 6,82 und 8,54 für den Prozentgehalt an Glyceriden mit l. Fettsäuren. Andererseits läſst sich aus dem Alkaliverbrauche der l. Fettsäuren die den letzteren entsprechende Menge Glycerin berechnen, resp. die entsprechende Menge des Restes C_3H_5. Zieht man letztere Menge von der Menge der Glyceride mit l. Fettsäure ab, so ergiebt sich die wahre Menge der l. Fettsäuren. In dieser Weise wurden bei jenen zwölf Buttersorten Gehalte an l. Fettsäuren zwischen 5,40 und 7,53% erhalten. Diese gefundenen Werte bezeichnet Vf. als den wahren Gehalt jener Buttermuster an l. Fettsäuren. Diese Werte ergaben sich stets höher, als die auf Buttersäure ausgerechneten Resultate der direkten Titrierung der l. Fettsäuren, woraus Vf. auf die Existenz von l. Säuren in der Butter schlieſst, die kohlenstoffreicher als die Buttersäure sind. Weiter berechnete er das Sättigungsäquivalent der zwölf Buttersorten beziehentlich ihrer in der letzteren Weise gefundenen Gehalte an l. Fettsäuren und weiter das zur Sättigung von 1 Äquiv. KOH nötige Quantum dieser Säuren, oder mit anderen Worten das mittlere Molekulargewicht der letzteren. Dies schwankte zwischen 89,8 und 102,5, während das Molekulargewicht der Butter- und Capronsäure bez. 88 und 116 ist.

III. Nach der Methode REICHERT-MEISSL fand Vf. für jene zwölf Buttermuster (5 g Butterfett) einen Verbrauch an Zehntelnormalalkalilauge von 27,7—29,7 ccm. Um zu erfahren, welcher Natur die schwerer flüchtigen Fettsäuren der Butter seien, trieb Vf. zunächst nach der Vorschrift REICHERT-MEISSL die zur Titrierung bestimmten flüchtigen Fettsäuren über und wiederholte dann noch fünfmal die Destillation mit Wasserdampf. Die in letzterer Weise gefundenen Verbrauche an Zehntelnormalkali für die l. und flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Butterfett waren stets um einige Kubikzentimeter höher, als die Ergebnisse der eigentlichen Methode REICHERT-MEISSL. Ein ähnliches Resultat ergab sich für die in W. unl. flüchtigen Fettsäuren. Die Art und Weise, wie die letzteren sich auf die einzelnen Destillate verteilen, ist sehr regelmäſsig und fast identisch für alle untersuchten Butterarten.

Um zu erfahren, ob alle l. Fettsäuren der Butter mit Wasserdampf flüchtig sind, wurden die Filtrate der Bestimmungen der unl. Fettsäuren nach HEHNER-DALICAN (10 g Butterfett) alkalisch gemacht, auf ein kleines Volum verdampft, sodann mit wenig überschüssiger H_2SO_4 versetzt und nicht nur nach Art des Verfahrens bei der Methode REICHERT-MEISSL, sondern ferner noch weitere vier Male mit W. destilliert.

Die Differenzen zwischen den in letzterer Weise gefundenen Mengen an l., flüchtigen und den direkt bestimmten l. Fettsäuren waren selten groſs, sondern meistens klein, oft sogar verschwindend klein bei den zwölf Buttermustern.

Wenn man die Menge der flüchtigen unter den löslichen Fettsäuren (fünf Destillationen) mit derjenigen der löslichen unter den flüchtigen Fettsäuren (REICHERT-MEISSL, aber fünfmalige Destillation) vergleicht, so ergiebt sich keine gesetzmäſsige Beziehung zwischen den beiden Daten.

Vf. hat weiter noch feststellen wollen, wieviel von den l. Fettsäuren schon beim Kochen in offenen Gefäſsen sich verflüchtige. Zu dem Ende wurden je 200 ccm der Filtrate von der Bestimmung der unl. Fettsäuren nach HEHNER-DALICAN auf freiem Feuer, unter leichtem Sieden auf etwa $^1/_5$ bis $^1/_7$ ihres Volums eingedampft und die Rückstände titriert. Gleichzeitig wurden je 200 ccm derselben Filtrate direkt titriert. Die Differenz zwischen den in beiden Fällen verbrauchten Volumen Zehntelnormalkali entsprach der Menge der beim Eindampfen verflüchtigten Fettsäuren. In elf von den untersuchten zwölf Fällen zeigte es sich, daſs bei dem einfachen Verdampfen der Gesamtgehalt an l. Fettsäuren verflüchtigt wurde, während bei der Destillation der Flüssigkeiten mit Wasserdampf nach Art der Methode REICHERT-MEISSL öfters im Destillate weniger Säure gefunden wurde.

IV. Der Verfasser hat endlich noch die HÜBL'sche Jodmethode (D. **253**. 281) auf sechs unter jenen zwölf Buttermustern angewendet. Die gefundenen sogenannten *„Jodzahlen"* bewegten sich zwischen 34,9 und 40,7. Ferner fand Vf. noch folgende *Jodzahlen für anderweitige Fette*: *Olivenöl* 79,9 und 83,5, *Wallnuſsöl* 149,6, französisches und Frankfurter *Margarin* 42,7 und 49,1, *Kunstbutter* 44,7, Margarin von Nüremberg 56,4, ital. Margarin 44,9, *süſse Butter* 44,8, *gesalzene Butter* 45,1. Diese Methode ist somit zur Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter nicht geeignet.

Die von BENEDIKT und ULZER (**37**. 468) zur Analyse der Fette vorgeschlagene Methode gab dem Vf. bei Butter und anderen tierischen Fetten Zahlen (von 1,9 bis 7,2) für den sogen. Acetylindex, welche stets innerhalb der von jenen Autoren gefundenen niedrigsten Grenzwerte blieben. Jedoch stimmten die Resultate bei einem und demselben Fettmuster sehr schlecht überein. Die Methode ist noch weiter auszubilden. Für die Butteranalyse dürfte sie schwerlich je einen Wert gewinnen. (Staz. **16**. 410—37. 4/5. [25/3.] Turin. Landw. Vers.-Stat.) BORNTRÄGER.

Alex. von Asbóth, *Über die Bestimmung der Stärke.* (Anl. **14**. 138—39. und 156—57. — C. **89**. II. 202.) BODLÄNDER.

E. Soldaini, *Über die Kupferlösungen zur Bestimmung der Glykose.* Vf. hebt hervor, daſs für die Darstellung der sog. SOLDAINI'schen Lsg. (Lsg. von basisch kohlens. Kupfer in Kaliumdicarbonatlsg.) häufig eine gröſsere Menge von Kupfersalz vorgeschrieben werde als die angegebene Menge Kaliumdicarbonat zu l. vermöge. Dieser Übelstand zeigt sich auch bei der Vorschrift von BODENBENDER u. SCHELLER (**37**. 367). Als Vf. dieser Vorschrift gemäſs 40 g Kupfersulfat mit 40 g Soda fällte, den Nd. vollständig auswusch, denselben 10 Minuten mit einer Lsg. von 416 g Kaliumdicarbonat auf dem Wasserbade behandelte, die Fl. auf 1400 ccm verd. und weitere 2 Stunden unter Rückfluſs erhitzte, erfolgte nur eine unvollständige Lsg. Der Cu-Gehalt des blauen Filtrates betrug bei verschiedenen Darstellungen 1,845—1,856 g pro Liter. Erstere Zahl entspricht nur 10,15 g $CuSO_4.5H_2O$ für die gesamten 1400 ccm. Will man bei der Darstellung den SOLDAINI'schen Lsg. die übrigen Verhältnisse beibehalten, so kann die Menge des anzuwendenden Kupfervitriols auf 11 g pro 1400 ccm herabgesetzt werden.

Da nach Vorstehendem die Darstellung der Normallsg. unmöglich ist, so stellte Vf. die $^1/_{10}$ Normallsg. her, indem er in 1000 ccm 3,464 g $CuSO_4.5H_2O$ und 297 g

$KHCO_3$ l. Diese Lsg. ist haltbarer als eine stärkere. Die vorherige Darstellung des basischen Kupfercarbonats kann umgangen werden, wovon sich Vf. durch besondere Verss. überzeugte. Mit dieser Lsg. können noch 0,0005 g *Glykose* in 10 ccm W. bei 10 Minuten langem Kochen durch Abscheidung von Cu_2O nachgewiesen werden. Kleinere Mengen lassen sich nur durch Verdampfen der Fl. in einer Porsellanschale erkennen, wobei 0,00025 g Glykose noch einen roten Überzug auf der Schale hervorbringen, welcher nach dem Aufnehmen der M. mit W. sichtbar wird. Nebenher ist ein blinder Verss. ohne die Glykoselsg. vorzunehmen,

Zur Bestimmung der *Glukose* mit der $^1/_{10}$ Normallsg. erhitzt man 100 ccm der letzteren (entspr. 0,05 g Glykose) zum Sieden, setzt nach und nach die Glukoselsg. bis zur völligen Reduktion hinzu und führt dann den definitiven Vers. aus, indem man 100 ccm der Reagenslsg. 5 Minuten lang kocht, sodann den Kolben vom Feuer nimmt, das vorher approximativ als erforderlich befundene Vol. der Glykoselsg. hinzufügt, $^1/_4$ Stunde kocht, rasch abkühlt und filtriert. Das Filtrat darf weder Cu, noch Glykose enthalten. (Or. **12**. 196—98. Juni. [25/5.] Cosenza. Scuola agraria.)

BORNTRÄGER.

Jean E. Politis, *Schnelle Bestimmung von Zucker durch $^1/_{10}$ Kupferlösung.* Vf. läfst die Zuckerlsg. zu überschüssiger Kupferlsg. laufen und titriert den Überschufs der letzteren nach der Methode von DE HAEN mit Jodkalium und Natriumhyposulfit zurück. Erforderlich sind: $^1/_{10}$ normale Kupferlsg., 24,95 krystallisiertes Kupfersulfat, 140 weinsaures Kalinatron, 25 Natron in 1 l. W.; eine $^1/_{10}$ normale Hyposulfitlsg., enthaltend 24,8 im l., eine $^1/_{10}$ normale Jodlsg., enthaltend 12,7 im l. Die Jodlsg. dient dazu, den Titer der Hyposulfitlsg. festzustellen. Man nimmt 50 ccm der Kupferlösung und bringt sie zum Kochen. Dann fügt man 10 ccm der Zuckerlösung hinzu, läfst kochen, bringt auf 100 ccm und filtriert 50 ccm ab. Diese werden schwach angesäuert, dann setzt man Jodkalium in geringem Überschufs und Stärkelsg. zu und titriert mit der Hyposulfitlsg. das in Freiheit gesetzte Jod, welches dem nicht reduzierten Cu entspricht. (JPCh. [5.] **20**. 62—64. 15/7.) SACHSSE.

L. Lindet, *Über die Bestimmung von Raffinose und Saccharose.* Von den vielen Vorschlägen in dieser Beziehung hat nur der, welcher auf der Polarisation der Fl. vor und nach der Inversion beruht, praktische Verwendung gefunden. Das Verfahren würde vollkommen sein, wenn nicht das Rotationsvermögen der invertierten Saccharose zahlreichen Schwankungen unterworfen wäre. Um die Inversion auszuführen, empfiehlt CREYDT, die Fl. auf 67—70° mit 10% konz. HCl eine Viertelstunde lang zu erhitzen, und in der That erhält man bei buchstäblicher Befolgung dieser Vorschrift vergleichbare Resultate. Indes kann man sich von dieser Regel nicht entfernen, ohne sofort zu widersprechenden Ergebnissen zu gelangen. Erhitzt man statt auf 67—70° dieselbe Zeit und mit derselben HCl-Menge auf 80—82°, so erhält man als Rotationsvermögen der invertierten Raffinose 46,8°, hält man die Temperatur und Zeit ein, verdoppelt man aber die Säure, so erhält man 48,4° u. s. w.

Das Verfahren, welches Vf. dagegen empfiehlt, ist weniger empfindlich. Man fügt zu der 10 bis 20%igen Zuckerlsg., welche auf dem Wasserbade auf 100° erwärmt wird, etwa 20% Zinkpulver und setzt dann nach und nach 20% HCl zu, welche vorher mit dem gleichen Volum W. verd. ist. Unter diesen Verhältnissen wird die Säure rasch durch das Zink gesättigt, hat aber doch noch Zeit, den Zucker zu invertieren. Die einmal gesättigte Säure wirkt nicht mehr auf die Inversionsprodd. Andere Substanzen, wie Zinkoxyd oder Carbonat, haben denselben Erfolg, aber sie wirken zu rasch und lassen daher der Säure keine Zeit. Aufserdem wirkt der mit metallischem Zink sich entwickelnde H entfärbend oder verhindert den Eintritt der Färbung. Der Zusatz der Säure kann in einer Zeit erfolgen, die Vf. zwischen 10 Minuten und $1^1/_2$ Stunden ohne Unzuträglichkeiten schwanken lassen konnte.

Aus seinen Vers. glaubt Vf. für das Rotationsvermögen der invertierten Raffinose

bei 20° die Zahl 53°, und für das der invertierten Saccharose unter denselben Verhältnissen u. bei 20° die Zahl −20,1° ableiten zu können. Hat man also die Rotation der Fl. vor und nach der Inversion bestimmt, so kann man folgende Gleichungen aufstellen, wo p und p' das Gewicht von Saccharose und Raffinose, ϱ und ϱ' die Rotationen vor u. nach der Inversion, α u. α' das Rotationsvermögen der Saccharose (67,3°) und der Raffinose (103,6°), und β und β' dasselbe für invertierte Saccharose (−20,1) und Raffinose (+ 53°) bedeuten:

$$p + p' = \varrho \frac{V}{\left(\frac{p}{p+p'} \cdot \alpha + \frac{p'}{p+p'} \cdot \alpha'\right) l} \quad \text{und:}$$

$$p + p' = -\varrho' \frac{V}{\left(-\frac{p}{p+p'} \cdot \beta + \frac{p'}{p+p'} \cdot \beta'\right) l},$$

woraus folgt:

$$p = p' \frac{\varrho\beta' + \varrho'\alpha'}{\varrho\beta - \varrho'\alpha}.$$

Vf. schließt mit der Mitteilung von Belegen, die teils an künstlich hergestellten Gemischen von Saccharose und Raffinose, teils an Fabrikprodd. gewonnen wurden. (Cr. **109**. 115—17. [15/7.*].) SACHSSE.

H. Pellet, *Über Rübenanalysen.* Vf. stellt in sechzehn einzelnen Punkten alle die Vorsichtsmaßregeln zusammen, die man zu beobachten hat, um bei vergleichenden Vers. unter Anwendung der alkoh. u. wss. Methoden zur Zuckerbestimmung richtige Resultate zu erhalten. Wir begnügen uns, bei dieser, keinen Auszug gestattenden Arbeit auf das Original zu verweisen. (NZRb; PNo. **44**. 165—66. 19/7.) SACHSSE.

Alkoholpolarisation oder Wasserpolarisation. Die Besprechung dieser Frage hat in der Generalversammlung des Vereins für Rübenzuckerindustrie in Leipzig am 28. Mai 1889 in ausführlicher Weise stattgefunden. Der Referent CLERC schließt mit den Worten, daß die Frage, ob A.- oder W.-Polarisation vorzuziehen sei, noch nicht als erledigt gelten könne, u. daß es dringend wünschenswert sei, daß die deutschen Chemiker fortfahren, das PELLET'sche Verfahren nach allen Richtungen zu prüfen u. ihre Resultate zu veröffentlichen. Auch die nachfolgende, sehr ausführliche Debatte, hat weder nach der einen, noch nach der anderen Richtung zu einer bestimmten Entscheidung geführt, wie dies durch die Schlußworte des Vorsitzenden: „Eine bestimmte Antwort auf die Frage, ob Alkoholpolarisation oder Wasserpolarisation vorzuziehen, haben wir freilich nicht gehört", bestätigt wird. (ZRüb. 1889. 579—607.) SACHSSE.

D. Vitali, *Einige Beobachtungen über das Cyanquecksilber und seinen chemisch-toxikologischen Nachweis.* Vf. hat die Methode von SELMI zur Auffindung des *Cyanquecksilbers* in den Eingeweiden bei gerichtlichen Unterss. etwas modifiziert. SELMI (Enciclopedia chimica **10**. 611) destilliert die Eingeweide bei 40—45° im CO_2-Strome, nach vorherigem Ansäuern mit Weinsäure und Neutralisieren mit $CaCO_3$, um andere Cyanide außer dem Cyanquecksilber zu zers. Der Destillationsrückstand wird mit SO_2 gesättigt und von neuem bei niedriger Temperatur destilliert. Wenn bei der zweiten Destillation HCN austritt, so stammt diese nach SELMI aus Cyanquecksilber her.

Vf. bemerkt, daß alle seither vorgeschlagenen Methoden zur Aufsuchung des Cyanqueckailbers in den Eingeweiden von der nicht ganz richtigen Voraussetzung ausgehen, daß das Cyanquecksilber, um erkannt zu werden, entweder aus den Eingeweiden in Substanz isoliert werden oder durch besondere Zusätze der HCN daraus abgeschieden werde müsse.

Cyanquecksilber erzeugt mit Albumin, Jodkalium, $AgNO_3$, phosphorsaures Na, Alkalicarbonaten und anderen Reagenzien, welche die übrigen Quecksilberoxydsalze

fällen, keinen Nd. Auch in Ggw. von KOH wird $Hg(CN)_2$ durch Albumin nicht gefällt. Wird dagegen eine Lsg. von $Hg(CN)_2$ und Albumin mit viel absol. A. versetzt, so entsteht ein albumin- und Hg-haltiger Nd. Letzterer entwickelt bei der Destillation mit W. oder W. und $Hg(CN)_2$ keinen HCN. Wird dagegen der Nd. zunächst mit KOH erhitzt und dann mit Weinsäure und W. destilliert, so entweicht reichlich HCN. Während neutrale oder saure Lsgg. von $Hg(CN)_2$ durch Glukose, Milchzucker, Gummi, Urin, Weinsäure, Citronensäure, Gallussäure und Pyrogallol nicht reduziert wird, erfolgt diese Reduktion in alkal. Lsg. Oxalsäure u. Ameisensäure sind auch in letzterem Falle wirkungslos. Das stärkste Reduktionsmittel des $Hg(CN)_2$ ist die unterphosphorige Säure, welche es auch in saurer, k. Fl. sofort reduziert unter Freiwerden von HCN. Phosphorige Säure wirkt erst in der Hitze ein. Phosphor wirkt selbst in alkoh. Lsg. nur langsam ein, während $SnCl_2$ sofort reduziert.

Das CN läfst sich im $Hg(CN)_2$ auch noch auf andere Weise nachweisen. So gelingt die Überführung in Berlinerblau, isopurpursaure Kalium- u. Rhodanverbb.

Um bei der Aufsuchung aller Gifte in Eingeweiden auch das $Hg(CN)_2$ aufzufinden, wendet Vf. die Selmi'sche Methode in folgender modifizierter Form an. Die zu untersuchende M. wird, erforderlichen Falles, mit Weinsäure angesäuert, sodann mit gefälltem $CaCO_3$ neutral, mit wenig überschüssigem H_2S-Wasser versetzt, das Gefäfs verstopft in der Kälte 24 Stunden stehen gelassen, ev. von neuem H_2S-Wasser hinzugefügt, ein H-Strom durch die Fl. geleitet, das austretende Gas zur Bindung des H_2S durch eine Lsg. von salpetersaurem Wismut in verd. HNO_3 und schliefslich zur Bindung des HCN in verd. Kalilauge geleitet. Mit letzter Fl. werden dann die Rkk. auf HCN angestellt. Was die Rk. von Carey-Lea (Erhitzen der alkal. Lsg. mit Pikrinsäure) zur Darst. von isopurpurs. K aus HCN anbelangt, so hat Vf. gefunden, dafs auch KOH in Abwesenheit von HCN die Rk. geben kann (wohl infolge eines Gehaltes des KOH an KCN! Ref.). Dies findet nicht statt, wenn das KOH durch Kalkwasser ersetzt wird. Um mit Hilfe von Kalkwasser HCN nachzuweisen, wird der mit HCN beladene H in Kalkwasser geleitet dies stark eingedampft und mit einer kaltgesättigten, gleichfalls eingedampften Lsg. von Pikrinsäure in Kalkwasser in der Hitze versetzt, worauf sofort die blutrote Färbung der isopurpurs. Salze auftritt, sofort HCN vorhanden war.

Die beschriebene Methode zur Abscheidung des HCN aus Eingeweiden berücksichtigt auch das etwa vorhandene $Hg(CN)_2$. Die Methode hindert in keiner Weise die Aufsuchung aller anderen Gifte in den Eingeweiden. (Or. **12**. 181—96. Juni.) Borntr.

E. Bechi, *Erkennung von Baumwollsamenöl im Olivenöl.* E. Hirschsohn (**86**. II. 36) hatte die Anwendung von Chlorgold zum Nachweise von Baumwollsamenöl im Olivenöle vorgeschlagen. Vf. erinnert nun daran, dafs er selbst, aufser Ag-Salzen, auch Chlorgold, allerdings in äth. Lsg., zum gleichen Zwecke vorgeschlagen hatte. Er gab aber dem $AgNO_3$ den Vorzug.

Was die Methode von Millian (**88**. 693. 1297) anbelangt, so bemerkt Vf., dafs die *freien, gereinigten Säuren* des *Cottonöles* mit $AgNO_3$ keinerlei Rk. liefern. Was die Angabe von Millian betrifft, nach welcher einige *Olivenöle* (Tunis etc.) bei der Rk. von Bechi (**87**. 1363; **88**. 1445) eine Rk. geben sollten, so bemerkt Vf., dafs er bei allen Olivenölen aus Tunis, Algerien etc. diese Rk. nicht hat erhalten können, auch nicht bei einstündigem Erhitzen. Hiernach war das von Millian angewendete Reagens nicht richtig bereitet worden. Bei Ausführung seiner eigenen Methode empfiehlt Vf. die Anwendung der von Cannizzaro etc. (**87**. 1363) vorgeschlagenen Modifikationen (Zusatz von etwas HNO_3 zur $AgNO_3$-Lsg., Filtration der Öle). (Or. **12**. 235—38. Juli.) Borntr.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 10. 7. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. Gladstone und **W. H. Perkin**, *Die Beziehungen zwischen dem magnetischen Rotationsvermögen der Stickstoffverbindungen und ihrem Lichtbrechungs- und -zerstreuungsvermögen.* GLADSTONE hat das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Körper, an denen PERKIN das magnetische Drehungsvermögen (**89**. II. 12) bestimmt hatte, untersucht. Als Hauptgesetz für alle drei physikalischen Eigenschaften gilt, dafs das Molekulardrehungs-, -brechungs- und -zerstreuungsvermögen annähernd die Summe des Atomdrehungs-, -brechungs- und -zerstreuungsvermögens ist; doch unterliegen die unter dieser Annahme berechneten Werte weitgehenden Abweichungen, die von der Struktur der Verb. abhängen. Wo eine Abweichung von dem Normalwerte stattfindet, gilt sie für alle drei Eigenschaften gleichmäfsig. Diese Thatsachen führen zur Annahme einer engen Beziehung zwischen Elektromagnetismus u. Geschwindigkeit des Lichtes. (LChS. [20/6.]; ChN. **60**. 48—49. 26/7.) BODL.

S. U. Pickering, *Die Natur der Lösungen, erläutert durch ein Studium ihrer Gefriertemperaturen.* Es wurde eine Reihe von Bestimmungen der Gefriertemperaturen von Mischungen von Schwefelsäure u. W. in der Absicht übernommen, weitere Bestätigung über die Existenz verschiedener Hydrate in solchen Lagg. zu erhalten. Frühere Verss. über die D., die Lösungswärme, spezifische Wärme u. das elektrische Leitungsvermögen hatten die Ggw. solcher Hydrate ergeben (vergl. CROMPTON **88**. 169).

Die Bestimmungen mit Lagg. mit mehr als 5% H_2SO_4 boten insofern Schwierigkeiten, als die Lagg. nicht als solche gefrieren; es krystallisiert nur einer von ihren Bestandteilen aus, und es wurde deshalb die Temperatur bestimmt, bei welcher die gegebene Lag. gesättigt ist. Die Resultate hat Vf. durch drei voneinander unabhängige Kurven dargestellt, in welchen W., $H_2SO_4 + H_2O$ und H_2SO_4 die Substanzen sind, welche auskrystallisieren.

Die erste dieser Kurven wird durch eine bis zu 8 oder 9% H_2SO_4 annähernd gerade Linie dargestellt, indem der Gefrierpunkt für je 1% um 0,5° fällt; die Kurve geht dann schnell abwärts. Von 30—77% wurde kein Gefrierpunkt erreicht; bei letzterer Konzentration beginnt die Krystallisation des Monohydrats; sie wird dargestellt durch eine Kurve mit zwei Armen, die ihren höchsten Punkt bei 84,5% (der Zus. von $H_2SO_4 + H_2O$) und 8½° hat und von diesem Punkte nach jeder Seite erst allmählich, dann steil abfällt. Bei 94% und —31° beginnt die Kurve, welche die Krystallisation von H_2SO_4 darstellt; sie steigt von dort in einer annähernd geraden Linie, bis zu 100% und 10,35°; von da geht sie wieder in gekrümmter Richtung abwärts. Die Bestimmungen wurden bis zu 101% geführt.

Von den einzelnen Kurven ist keine kontinuierlich, sondern jede besteht aus kleinen, voneinander unabhängigen Kurven von geraden Linien. Die Diskontinuitätsstellen sind sehr scharf markiert, und sie entsprechen Unterschieden, die 5—10mal so grofs sind, als die Versuchsfehler. Diese Stellen liegen an denselben Punkten, bei denen sie von dem Vf. bei den Kurven des spezifischen Gewichts und anderer Eigenschaften beobachtet worden sind. Von den 17 Hydraten der H_2SO_4, deren Existenz Vf. vorher angegeben hat, wurden zwölf durch die vorliegenden Unterss.

bestätigt. Die anderen fünf (H_2SO_4 mit 2, 4, 5, 9 und 13 W.) hätten sich zwischen 30 u. 77%, wo keine Gefrierpunkte beobachtet wurden, zeigen müssen. Aufserdem ergaben sich noch drei neue Diskontinuitätsstellen bei Säuren der Zus. $12H_2SO_4 + H_2O$, $7(H_2SO_4 + H_2O) + H_2SO_4$ und $7(H_2SO_4 + H_2O) + H_2O$; aufserdem noch bei H_2SO_4 und bei $27H_2SO_4 + SO_3$. Besonders bemerkenswert ist, dafs die Diskontinuitätsstellen, die den Hydraten H_2SO_4 mit 500, 1400 u. 5000 W. entsprechen, vollständig bestätigt wurden. Die Diskontinuitätsstellen treten für sich, nicht erst in der Kurve der Differentialquotienten, hervor.

Jede der drei Hauptkurven geht, wenn der höchste Punkt erreicht ist, steiler bergab, während, wenn die physikalische Theorie der Lsg. richtig wäre, die Kurven vom höchsten Punkte an langsam abfallen müfsten. Es spricht also auch die allgemeine Form der Kurven, abgesehen von den Diskontinuitätsstellen, für die Richtigkeit der Hydrattheorie.

Mit Beziehung auf die RAOULT'sche Methode ergiebt sich aus diesen Verss., dafs die Molekulargewichtsbestimmungen nach derselben nicht entfernt dieselbe Sicherheit bieten, wie die nach der Gasdichte. Die DD. ist eine Konstante innerhalb sehr verschiedener Bedingungen, während die Erniedrigung des Gefrierpunktes nur dann als konstant angesehen werden kann, wenn die Lsg. ein rein physikalischer Prozefs ist, und die gel. Moleküle vom Lösungsmittel nicht beeinflufst werden. Die vorstehenden Verss. zeigen aber, dafs solche Beeinflussungen (infolge von Hydratbildungen bei der H_2SO_4) vorhanden sind. Wollte man die Krystallisierung des W. zur Bestimmung des Molekulargewichts der H_2SO_4 oder die Krystallisierung der H_2SO_4 zur Bestimmung des Molekulargewichts des W. benutzen, so würde man bei grofsen Verdünnungen zu annähernd richtigen Zahlen gelangen. Wollte man aber die Krystallisierung des Monohydrats zur Bestimmung des Molekulargewichts von H_2SO_4 einerseits und W. andererseits benutzen, so würde man für H_2SO_4 den Wert 18 und für H_2O den Wert 6 erhalten. Man kann also, ohne eine grofse Reihe von Bestimmungen in jedem Falle zu machen, nicht aus einzelnen Bestimmungen nach der RAOULT'schen Methode mit Sicherheit das Molekulargewicht berechnen. (LCB. [20/6.*]; ChN. **60**. 46. 26/7.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Über das Molekulargewicht von gelösten Stoffen, besonders von Kolloiden*. Der grofse Wert, der jetzt von allen Seiten der Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes zugeschrieben wird, gründet sich auf die Annahme von VAN'T HOFF (**87**. 1451), dafs die Substanzen in verd. Lsgg. in einem Zustande vorhanden seien, der mit dem gasförmigen vergleichbar sei. Diese Vergleichbarkeit ist aber keine vollkommene; man kann die sehr angenähert allgemein giltigen Gesetze von BOYLE und GAY-LUSSAC nicht mit denen von RAOULT vergleichen, da in den letzteren das Lösungsmittel eine so bedeutende Rolle spielt, und dieses bei dem gasförmigen Zustande ganz vernachlässigt werden kann; zudem darf bei wssr. Lsgg. W. nicht als neutraler Körper angesehen werden; die Erscheinungen der Lsg. sind von sehr komplexer Natur. Dafs viele Substanzen von bekanntem Molekulargewicht in sehr verd. Lsgg. nach der RAOULT'schen Methode völlig richtige Werte des Molekulargewichtes ergeben, hat viele dazu geführt, die allgemeine Anwendbarkeit der RAOULT'schen Methode anzunehmen. Aber gerade in sehr verd. Lsgg. kommt die Wirksamkeit des Lösungsmittels sehr in Betracht, und diese Wirksamkeit äufsert sich nicht nur in dieser Hinsicht, sondern u. a. auch darin, dafs alle Basen in verd. Lsgg. die gleiche Neutralisationswärme haben. In konz. Lsgg. kommen ebenso wie bei RAOULT's Methode auch bei den Neutralisationswärmen grofse Abweichungen vor (vgl. BECKMANN **88**. 1405 und 1490). Es kommt eben bei allen diesen Erscheinungen nicht nur auf das Molekulargewicht, sondern auch auf die „spezifische Wirkung" an. Diese kommt in verd. Lsgg. mehr zur Geltung. Auch die Eigenschaft aller Elektrolyten, abnorme Werte der Gefrier-

punktserniedrigung zu geben, beruht auf ihrer spezifischen Wirkung. Beweis dafür ist z. B., daſs der Grad der Aktivität der Säuren nach OSTWALD's Verss. derselbe ist bei Berechnung nach den übrigen Eigenschaften wie nach der Gefrierpunktserniedrigung. Die Substanzen mit abnormen Werten der Gefrierpunktserniedrigung haben in verd. Lagg. eine gröſsere spezifische Wirkung als die mit normalen Werten. Die Erklärung, die ARRHENIUS für die abnorme Gefrierpunktserniedrigung der Elektrolyten giebt, wird vom Vf. ebensowenig wie die ihr zu Grunde liegende CLAUSIUS'sche Annahme von der Ggw. der freien Ionen in den Lagg. der Elektrolyten für zutreffend gehalten. Die Aktivitätszahlen von ARRHENIUS zeigen nicht den Grad der Spaltung der Elektrolyten in die Ionen, sondern nur die spezifische Wirkung der Körper an. Ebenso wie die Elektrolyten einen gröſseren Einfluſs auf die Gefrierpunktserniedrigung ausüben, als aus ihrem Molekulargewicht zu berechnen ist, ist es auch möglich, daſs andere Stoffe infolge einer intra- oder extramolekularen Kompensation einen geringeren Einfluſs ausüben, und daſs nur infolge dessen ihr Molekulargewicht nach der RAOULT'schen Methode zu hoch bestimmt wird. So bewirkt A. in 32,5%iger Lsg. nach den Bestimmungen von BECKMANN (**88.** 1405 und 1499) eine Gefrierpunktserniedrigung, die zu dem Molekulargewicht 318 führen würde. Ein solches Ergebnis läſst sich leicht aus der mechanischen Theorie der Lsg. sowohl als auch aus derjenigen erklären, wonach Lsg. ein chemischer Prozeſs ist. Es ist möglich, daſs in konz. Lagg. die Moleküle der gel. Substanz ihre spezifische Wärme weniger zur Geltung bringen können, oder daſs Molekularaggregate bestehen bleiben, oder daſs als Lösungsmittel nicht das anscheinend als solches dienende vorhanden ist, sondern teilweise wenigstens eine Verb. des ursprünglichen Lösungsmittels und der gel. Substanz. Es ist bei den Kolloiden, deren Gefrierpunktserniedrigung GLADSTONE und HIBBERT (**89.** II. 189) untersucht haben, besonders leicht möglich, daſs eine innere Kompensation eintritt, für welche eine Analogie in dem chemischen Verhalten des Benzols vorhanden ist, bei welchem sich die sechs überschüssigen Affinitäten gegenseitig binden. Wenn höhere Dextrine z. B. aus anderen Kohlehydraten durch Verlust der Elemente des W. hervorgehen, so wird die entstehende Verb., da sie weniger Hydroxylgruppen enthält als die Ausgangsverb., wahrscheinlich minder aktiv sein als diese und dadurch zu der falschen Folgerung Veranlassung geben, daſs ihr Molekulargewicht ein so abnorm hohes sei, wie GLADSTONE und HILBERT gefunden haben.

Die Anwendung der RAOULT'schen Methode hat zwar eine groſse Anzahl interessanter Thatsachen geliefert, aber man darf sich dadurch nicht verleiten lassen, Annahmen zu machen, die so sehr dem „gesunden Menschenverstand" (common sense) der Chemiker widersprechen, wie die, daſs von den Molekülen der HCl, die bei 1500° im gasförmigen Zustande noch nicht wesentlich dissociieren in wssr. Lsg. bei niederer Temperatur 90% in freie H- u. Cl-Atome gespalten seien, während andererseits Stickstoffdioxyd, welches bei 200° im gasförmigen Zustande ganz aus den Molekülen NO_2 besteht, in Lagg. nach RAMSAY's Versuchen (**89.** I. 366) als Verb. N_2O_4 existieren soll. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60.** 46—48. 26/7.) BODLÄNDER.

V., *Die technischen Bezeichnungen chemischer Verbindungen: Kaliummetabisulfit und Raffinose.* Das als Ersatz für das Natronsulfit in der Photographie kürzlich vorgeschlagene Salz hat die Zus. $K_2S_2O_5$ und ist aufzufassen als $K_2.SO_3.SO_2$. Es gebührt ihm also, analog dem pyroschwefelsauren Kalium, $K_2.SO_4.SO_3$, die Bezeichnung *Kaliumpyrosulfit.* Statt Raffinose will Vf. in wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit SCHEIBLER *Melitriose* gesagt haben, während die Techniker ruhig Raffinose weiter sagen dürfen. (DCh. **4.** 233—34. 23/7.) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

L. W. Winkler, *Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.* Die von Bunsen bestimmten Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs, Stickstoffs u. der Luft bedurften einer Korrektion (**88.** 1590), und führte Vf. eine genauere Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs in W. aus, indem der Fehler, welcher durch den in den angewendeten Reagenzien gelösten Sauerstoff verursacht wurde, eliminiert wurde. Zu diesem Zwecke wendete Vf. fast gesättigte Lsgg. von Manganchlorid und mit Kaliumjodid versetztem Natriumhydroxyd an, welche nur Spuren von Luft enthalten konnten; außerdem wurde noch die Salzsäure vollständig von Luft befreit. Die Bestimmungen wurden wie früher mittels der jodometrischen Methode durchgeführt, hierbei jedoch berücksichtigt, daß der Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten W. nicht unabhängig von der Höhe der Wassersäule ist, weshalb die Endresultate auf die Höhe 0 reduziert wurden (Luftdruck = der halbe Druck der Wassersäule + Barometerstand). An der Hand von Zeichnungen werden die angewendeten Apparate genau beschrieben. Um die Menge Sauerstoff (C) zu finden, welche W. bei normalem Barometerstand gelöst enthält, dient die Formel $C = A \cdot \frac{760-f}{B+d-f}$, wobei A die in 1000 ccm W. gefundene Menge Sauerstoff, B den Barometerstand, f die Tension des Wasserdampfes, d die Hälfte des Druckes der Wassersäule bedeutet. In einer beigegebenen Tabelle sind die gefundenen und berechneten Zahlen zusammengestellt, aus welchen nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz mit Berücksichtigung des partialen Druckes des Sauerstoffs in der Luft (20,96%), sowie der Tension des Wasserdampfes die Löslichkeit und der Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs berechnet werden. Unter Löslichkeit (β') eines Gases versteht man jene Menge Gas (red. 0° und 760 mm Druck), welche von der Volumeinheit einer Fl. bei 760 mm Barometerstand gelöst wird. Der Absorptionskoeffizient (β) eines Gases ist jene Menge desselben, welche von einer Fl. aufgenommen wird, wenn der Druck des Gases selbst ohne die Tension der Fl. 760 mm beträgt. Aus den vom Vf. ausgeführten Bestimmungen und daraus berechneten Absorptionskoeffizienten ergiebt sich zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs zwischen 0° und 30° folgende viergliedrige Interpolationsformel:

$$\beta = 0{,}048\,90 - 0{,}001\,341\,3\,t + 0{,}000\,028\,3\,t^2 - 0{,}000\,000\,295\,34\,t^3,$$

u. erhält man aus β den Wert von β', d. h. die Löslichkeit nach folgender Gleichung: $\beta' = \beta \cdot \frac{760-f}{760}$. Das Prod. aus 209,6 und β' giebt schließlich die Menge Sauerstoff, welche mit Luft gesättigtes W. bei normalem Barometerstand enthält. Alle diese Werte sind tabellarisch, verglichen mit den Bunsen'schen Angaben, zusammengestellt, und stimmen die berechneten und die experimentell gefundenen gut überein.

Zum Schluß seien einige Zahlen aus den Tabellen gegeben:

t° C.	β	β'	$\beta \cdot 209{,}6$
0	0,04 890	0,04 860	10,187
1	0,04 759	0,04 728	9,910
2	0,04 633	0,04 601	9,643
3	0,04 512	0,04 479	9,387
4	0,04 397	0,04 362	9,142
5	0,04 286	0,04 250	8,907
6	0,04 181	0,04 142	8,682
7	0,04 080	0,04 040	8,467
8	0,03 983	0,03 941	8,260
9	0,03 891	0,03 847	8,063
10	0,03 802	0,03 756	7,873

(B. **22.** 1764—74. 22/7. [30/6.] Budapest. Univ.-Lab. d. Prof. C. von Than.) Wachter.

Lahusen, *Die Fortführung der Salzteile aus dem Meerwasser.* Diese Fortführung von Salzteilchen durch Vermittelung des Windes war bisher wissenschaftlich nachzuweisen, noch nicht gelungen. Der Forstchemiker STORB in München erhielt Blätter von der Westseite eines Waldes, der in der Luftlinie drei Meilen von der Nordseeküste liegt, und eine gleiche Quantität von der Ostküste desselben Waldes. Zweck der Unterss. war, festzustellen, durch welche Einflüsse der Baumwuchs nördlich von der Eider successive spärlicher wurde, und warum das Wachstum der nach Westen exponierten Bäume ein so ungleich mangelhafteres sei, als der nach Osten freistehenden. Da die Bodenbeschaffenheit auf beiden Teilen absolut gleich ist, so vermutete man eine Einw. des Kochsalzgehaltes der Luft. Es zeigte sich auch, daſs der NaCl-Gehalt der Blätter von der Westseite her viermal gröſser war, als von der Ostseite. Dieser Befund kann nur dadurch erklärt werden, daſs das Salz, von der Seeküste fortgeführt, sich auf den Blättern niederschlägt. Der Kochsalzgehalt der Blätter in der Nähe der Küste müſste mithin ein ungleich höherer sein. (ApZ. **4**. 791. 27/7. Nordseebad Westerland-Sylt.) PROSKAUER.

P. J. Hartog, *Untersuchungen über die Sulfite.* Vf. hat nach einem im Originale ausführlich beschriebenen Verfahren, das im wesentlichen auf vollständigem Luftabschlusse beim Herstellen und Abdampfen der Lsgg. beruht, *Kaliumsulfit* in hexagonalen Prismen krystallisiert erhalten. Das Salz zerflieſst an der Luft, ist aber in festem Zustande weniger oxydierbar als in verd. Lsg. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes, K_2SO_3, ist bei 18° —1,75 Cal. BERTHELOT hat für das wasserfreie Salz, gewonnen durch Entwässerung von $K_2SO_3.2H_2O$, die Zahl —1,44 Cal. erhalten. Vernachlässigt man die Schwankung der Lösungswärme mit der Temperatur, so ergiebt sich für die Umwandlungswärme des amorphen in das krystallisierte Salz +0,31 Cal.

Auf dieselbe Weise erhält man auch das wasserfrei krystallisierte *Natriumsulfit* mit derselben Krystallform. Dasselbe war indes immer gemischt mit $^1/_5$ des Salzes $Na_2SO_3.7H_2O$. Nachdem das Salz im N-Strome bei 120° entwässert war, wurde die Lösungswärme zu 2,71 Cal. bestimmt. Das *Kaliumnatriumsulfit*, $KNaSO_3$, erhielt Vf, indem er ein Gemenge von gleichen Äquivalenten K- und Na-Sulfit krystallisieren lieſs. Man bereitet dasselbe, indem man die nötige Menge Kali zu einer Lsg. von Natriumdisulfit setzt. Wenn sich die Lsg. oxydiert, so scheint die Oxydation nur das K-Sulfit zu treffen, man erhält successive Krystallisationen, welche bestehen aus $Na_2SO_3.7H_2O$ und dem Doppelsulfit, aus dem fast reinen Doppelsulfit und endlich aus reinem Kalisulfat. Die Lösungswärme des Doppelsulfits bei 10° ist —1,19 Cal. Als Bildungswärme für Na_2SO_3 fest + K_2SO_3 fest = $2NaKSO_3$ fest berechnet Vf. + 3,76 Cal. (Cr. **109**. 179—82. [29/7.*].) SACHSSE.

B. Brauner, *Experimentale Untersuchungen über das periodische Gesetz.* (JCh. **55**. 382—412. — C. **89**. II. 238.) ARENDT.

Wernecke, *Über das Verhalten des Jods im Wasser.* Während eine Lsg. von Jod in A. dasselbe Verhalten zeigt, wie eine wss. oder alkoh. Lsg. von Salzen, nämlich einen festen Sättigungspunkt für jede Temperatur, bildet Jod mit W. keine beständige Lösung, sondern es findet Verflüchtigung des Jods aus der wässrige Lsg. statt, bis zuletzt kein Jod mehr im W. zurückbleibt. Läſst man W. mit Jod im verschlossenen Gefäſse längere Zeit stehen, so füllt sich die über der Oberfläche befindliche Luft mit Joddämpfen, und es bilden sich Jodkrystalle, die auf dem W. schwimmen. Erwärmt man Jod mit W., so findet Zunahme von dessen Färbung statt. Steigert man aber die Erwärmung bis zum K., so erfolgt Entfärbung des W., und das gesamte Jod entweicht vollständig aus der Lsg. Vf. nimmt an, daſs Jod auf Wasserdämpfe eine gröſsere Anziehung ausübt, wie auf flüssiges W. Die beim Erwärmen nach oben steigenden Dampfblasen haben Jod gel. und scheiden es, wenn sie sich an der Luft zu W. verdichten, wieder aus. Auch die Ansammlung von Jod-

krystallen auf der Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur erklärt sich durch die immer stattfindende Verdampfung von W. (Naturw. Wchschr. **4**. 141.) BODLÄNDER.

W. Ramsay, *Das Molekulargewicht der Metalle.* (JCh. **55**. 521—36. — C. **99**. I. 665.) ARENDT.

D. Vitali, *Über die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle in Gegenwart einiger Metallsalze.* Während konz. H_2SO_4 aus den Haloidsalzen der Alkalimetalle sofort die Säuren in Freiheit setzt, ist dies bei Ggw. von Salzen der Schwermetalle nicht immer der Fall. Wenn das Haloidsalz im Überschusse ist, so wird allerdings die Säure abgespalten, nicht aber, wenn das Metallsalz (z. B. $CuSO_4$) im Überschusse vorliegt. Im ersteren Falle liefern Chloride bei Ggw. von $CuSO_4$ einen gelben Nd. von wasserfreiem $CuCl_2$. Derselbe Nd. resultiert beim Eingiefsen von wenig $CuCl_2$-Lsg. in überschüssige konz. H_2SO_4 oder von wenig HCl in eine Lsg. von etwas $CuSO_4$ in viel konz. H_2SO_4.

Ähnliche Erscheinungen ergeben sich mit Bromiden. Nur nimmt dabei die Fl. eine violettlichschwarze Farbe an und setzt einen sehr schwachen Nd. von gleicher Färbung ab. Letzterer ist wasserfreies $CuBr_2$.

Diese Rkk. können zur *Entdeckung der Chloride* und *Bromide*, sowie zur Unterscheidung der einen von den anderen dienen. Es genügt, eine Probe der betr. Lsg. zur Trockne zu verdampfen, sowie einen oder zwei Tropfen konz. H_2SO_4 hinzuzufügen, welche etwas $CuSO_4$ gel. enthält. In Ggw. eines Chlorides tritt eine gelbe Färbung, in Ggw. eines Bromides eine violettlichschwarze Färbung auf, welche beide auf Zusatz von W. verschwinden.

Bekanntlich setzt konz. H_2SO_4 aus festen Jodiden oder deren konz. Lsgg. J in Freiheit. Ferner bildet sich bei der Zers. eines CuO-Salzes mit einem Jodalkalimetalle aufser einem neuen Alkalisalze nicht CuJ_2, sondern Cu_2J_2 neben freiem J. Auch eine mit konz. H_2SO_4 versetzte Lsg. von $CuSO_4$ giebt mit Jodalkalimetallen freies Jod aus, indem ferner Sulfate und Cu_2J_2 entstehen. Aufserdem treten auch hier, wie bei Abwesenheit des $CuSO_4$, noch SO_2, H_2S und S auf. Wird jene mit H_2SO_4, $CuSO_4$ und Jodalkalimetall erhaltene Flüssigk. mit W. verdünnt, so bleibt das *Kupferjodür* als eine weifse M. zurück. Letzteres wird von konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe gel. Diese Thatsachen können zum *Nachweise der Jodide* dienen. Man verdampft die Lsg. zur Trockne und setzt einen Tropfen einer Lsg. von $CuSO_4$ in konz. H_2SO_4 hinzu. Ist ein Jodid zugegen, so tritt eine Schwarzfärbung ein. Wird die M. nunmehr in W. gel. und mit Chlf. geschüttelt, so nimmt letzteres eine rote Farbe an, während ein weifser Nd. von Cu_2J_2 bleibt.

Ein weiteres Mittel, um *Chloride, Bromide und Jodide* voneinander zu unterscheiden, besteht darin, die trockne M. mit konz. H_2SO_4 und etwas $CuSO_4$ zu versetzen und mit Ä. zu behandeln. Ist ein Bromid zugegen, so wird der Ä. grasgrün gefärbt. Zur Unterscheidung der Chloride von den Jodiden dienten alsdann Chlf. Sind nur Chloride vorhanden, so bleibt das oben aufschwimmende Chlf. farblos, und die untere wss. Schicht ist gelb gefärbt. Bei Ggw. von Bromiden würde die untere Schicht braun werden. Sind Jodide vorhanden, so wird das Chlf. rot, und die untere wss. Fl. trüb durch eine weifse Substanz.

Nickelsalze verhalten sich in dieser Beziehung verschieden von den Cu-Salzen. Für sich allein geben sie mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Färbung, welche durch *Bromide* und *Chloride* nicht verändert wird. $NiSO_4$ giebt hingegen mit KJ eine braune Färbung. Die Fl. enthält freies J, aber keinen weiteren Nd.

Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze liefern mit konz. H_2SO_4 und *Bromiden* der Alkalimetalle eine schöne blutrote Färbung, welche bei Zusatz von W. verschwindet.

Goldsalze liefern unter gleichen Bedingungen eine kirschrote Farbe, welche W. in Gelb verwandelt.

Kobaltsalze l. sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, welche bei Zusatz von *Bromiden* in Pfirsichrot übergeht, während eine Lsg. von *Chloriden* an der Berührungsstelle eine vorübergehende blaue Färbung erzeugt. Beim Umschütteln wird die ganze Fl. pfirsichblütrot.

Mangan- und *Zinksalze* geben unter gleichen Verhältnissen keine Rkk.

Platinchlorid giebt mit konz. H_2SO_4 freies Cl und einen gelben Nd.

Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, giebt mit konz. H_2SO_4 einen weifsen Nd., der in W. l. ist, ohne Entwickelung von HCl. (Or. **12**. 225—29. Juli.) BORNTRÄGER.

G. Viard, *Über Zink- und Kadmiumchromite.* Die Verbb. des Chromoxydes mit Magnesia und verschiedenen anderen Monoxyden sind von EBELMEN als Chromite bezeichnet worden. Derselbe erhielt diese Verbb. durch Auflösen der Oxyde in Borsäure und Verdampfung des Lösungsmittels in der Hitze des Porzellanofens. Auf eine andere Weise, nämlich durch Glühen von Metallchloriden mit Kaliumdichromat erhielt später GERBER einige Chromite krystallisiert, andere amorph. Durch eine Modifikation dieses Verfahrens erhielt Vf. auch das *Zinkchromit* krystallinisch. Hierzu ersetzt man das Dichromat durch neutrales Chromat und leitet das Zinkchlorid dampfförmig mittels eines langsamen CO_2- oder N-Stromes darüber hinweg. Nach Vollendung der Operation findet sich eine schwarze M., welche aus Zinkchromit, mit Zinkoxyd und unangegriffenem Chromat besteht. Letztere beiden Substanzen werden durch Waschen mit W. und kochender HCl entfernt, wobei das Chromit in Form kleiner, glänzender, schwarzer Krystalle zurückbleibt. Letztere bestehen aus regulären Oktaedern, die hart genug sind, um Quarz zu ritzen, und durch Säuren nicht angreifbar sind. Ihre Zus. ist $Cr_2O_3.ZnO$. D^{18}.5,29.

In ganz ähnlicher Weise erhält man auch das *Kadmiumchromit*. Dasselbe bildet ebenfalls glänzend schwarze Krystalle, die für Messungen allerdings zu klein sind. Sie ritzen Glas, aber nicht Quarz, und werden durch Säuren ebenfalls nicht angegriffen. D^{17}.5,79, Zus. Cr_2O_3CdO. Die Ausbeute an Kadmiumchromit ist allerdings sehr geringfügig, was auf der viel gröfseren Beständigkeit des Kadmiumchromates beruht. (Cr. **109**. 142—44. [22/7.*].) SACHSSE.

J. H. Gladstone u. **W. Hibbert**, *Über das Atomgewicht des Zinks.* (JCh. **55**. 443—49. — C. **89**. II. 243.) ARENDT.

Adolphe Carnot, *Über die Molybdate, Wolframiate und Vanadate von Kobaltammoniak.* Verwandelt man eine Lsg. von Co in Purpureokobaltsalz durch Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Ammoniaksalz und kaustischem NH_3 und fügt dann Ammoniummolybdat hinzu, so entsteht weder Nd., noch Farbenveränderung. Säuert man aber mit Essigsäure an, so erhält man sofort einen voluminösen Nd. von pfirsichblütroter Farbe, welcher fast unl. ist und seine Farbe bei 100° behält. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz hat die Formel $Co_2O_3.5\,NH_3.7\,MoO_3 + 3\,HO$, bei stärkerem Erhitzen wird es unter Entweichen von O, NH_3 und H_2O zu $2\,CoO.7\,MoO_3$. Die Salze des Co- und Ni-Oxyduls geben mit Ammoniummolybdat weder in essigsaurer, noch in ammoniakalischer Lsg. einen Nd., und somit kann man die Kobaltammoniaksalze bei Ggw. von Kobaltoxydulsalzen erkennen und selbst bestimmen. Man säuert die Lsg. mit Essigsäure an und fügt das Molybdänreagens hinzu, der Nd. enthält das Kobaltammoniaksalz, und die Fl. das Oxydulsalz.

Dieses Verhalten gestattet unter anderen die Trennung von Co und Ni, da letzteres keine Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lsg. erfährt. Hat man beide Metalle in salzsaurer oder salpetersaurer Lsg., so fügt man Salmiak und NH_3 im Überschusse zu und dann etwas Wasserstoffsuperoxyd. Nach Verlauf einiger Minuten erhitzt man bis zum Sieden, läfst, nachdem die O-Entwickelung vorüber, erkalten, fügt k. W. hinzu, wenn die Fl. zu konzentriert ist, neutralisiert mit Essigsäure und setzt von dieser 3—5 ccm auf 100 ccm noch mehr zu, dann fügt

man die Lsg. des Ammoniummolybdates hinzu, läfst absitzen, dekantiert und wäscht den Nd. schliefslich auf dem Filter mit W. aus, dem man etwas Salmiak zusetzt. Nach dem Trocknen läfst sich der Nd. vollständig vom Filter ablösen, welches man gesondert verbrennt. Man erhitzt den Nd. bis auf Dunkelrotglut und berechnet nach $2CoO.7MoO_3$. Die Trennung ist sehr genau, namentlich, wenn das Co in geringer Menge vorhanden. Es empfiehlt sich, den feuchten Kobaltniederschlag noch einmal in ammoniakalischem W. aufzulösen und nochmals zu fällen, indem man die Lsg. schwach essigsauer macht und etwas Ammoniummolybdat zusetzt. (Cr. **109**. 109 bis 112. [15/7.*].) SACHSSE.

Ad. Carnot, *Über Wolframate und Vanadate des Kobaltammoniaks.* Eine Lsg. von Ammoniumwolframat bringt in einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. eines Purpureokobaltsalzes einen rosa Nd. hervor, ähnlich dem, welchen Molybdat hervorbringt (s. vorst. Ref.). Die Formel des getrockneten Nd. ist $Co_2O_3.5NH_3.10WO_3.9HO$. Beim Glühen verliert er W., NH_3 und O und geht in $CoO.5WO_3$ über. Die Salze der Monoxyde von Co und Ni werden unter denselben Umständen nicht gefällt, und man könnte deshalb das Ammoniumwolframat in ähnlicher Weise wie das Molybdat zur Trennung der Purpureokobaltverbb. anwenden, wenn nicht die Löslichkeitsverhältnisse des Wolframats ungünstige wären.

In ammoniakalischer Lsg. sind die Rkk. der Kobalt- und Nickelsalze sowohl mit dem Wolframate, als dem Molybdate andere. Ein Purpureokobaltsalz giebt einen rosa Nd., welcher in wenig überschüssigem NH_3 unl. ist. Ein Kobaltoxydulsalz giebt einen gelblichgrauen, krystallinischen Nd., welcher sich leicht an der Luft ändert u. beim Trocknen rosa wird. Es ist dies ein Doppelsalz von Kobalt und Ammoniak, $15WO_3.2CoO.8H_4NO.3HO$. Ein Nickelsalz giebt einen krystallinischen, bläulichen Nd., der sich langsam bildet.

Ammoniumvanadat giebt mit Kobaltammoniaksalzen in schwach essigsaurer Lsg. einen gelborange Nd., $Co_2O_3.5H_3N.5VaO_5.9HO$. Beim Glühen bleibt $2CoO.5VaO_5$ zurück. Die Monoxyde von Co und Ni geben in essigs. Lsg. nur langsam, sofort in ammoniakalischer Lsg. einen Nd. Der Co-Nd. besteht aus dem Vanadat des Oxyduls, oxydiert sich aber leicht an der Luft. Nach dem Schm. besteht der Nd. aus $CoO.2VaO_5$. Dieselbe Zus. hat auch der Ni-Nd. Dieses Divanadat erhält man auch leicht, wenn man die essigsaure Lsg. schwach mit NH_3 übersättigt. Auch ein Monovanadat, $NiO.VaO_5$, läfst sich darstellen. (Cr. **109**. 147—49. [22/7.*].) SACHSSE.

G. Rousseau, *Bildung von krystallisierten alkalischen und erdalkalischen Platinaten. Bariumplatinat.* Man erhält diese Verb., indem man in einem Platintiegel ein Gemenge von gleichen Teilen Chlor- oder Brombarium und Barythydrat auf 1100° erhitzt. Bessere Krystalle derselben erhält man, wenn man von demselben Platinat im amorphen Zustande ausgeht. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Platintiegel 10 g Ätzbaryt und so viel W., dafs ein Brei entsteht. Hierzu setzt man 1 g Platinchlorid, entwässert das Gemisch vorsichtig, setzt $BaCl_2$ oder $BaBr_2$ zu und erhitzt auf den F. des Kupfers. Je nach dem Verhältnisse des Ätzbaryts zum Gesamtgewichte der Schmelze erhält man verschieden zusammengesetzte Platinate. Bei 50—60% entsteht nach zwei- bis dreistünd. Glühen eine krystallinische M., welche aus $2PtO3BaO$ besteht. Die Krystalle sind in verd. Essigsäure unl., ll. in HCl.

Das *Natriumplatinat* läfst sich auf diesem Wege nicht gut darstellen, und man mufs schon einen Platintiegel opfern, wenn man es haben will. Es genügt, einen solchen mit 15 g eines Gemenges gleicher Teile NaHO und NaCl zwei Stunden lang auf den F. des Kupfers zu erhitzen, um einige Dezigramme der Verb. zu erhalten. Bessere Ausbeute giebt ein Zusatz von Platinschwamm zu dem Gemenge. Die Zus. der Verb. ist je nach Umständen etwas verschieden. Vf. giebt keine Formel, sondern nur die prozentische Zus. (Cr. **109**. 144—46. [22/7.*].) SACHSSE.

Theodor König und **Otto von der Pfordten**, *Untersuchungen über das Titan.* Die bereits (**88.** 887) erwähnten *Titansäurechloride:* $TiCl_3OH$, $TiCl_2(OH)_2$, $TiCl(OH)_3$ werden näher besprochen und nachgewiesen, daſs sich das Dichlorid gegen Ä. anders verhält wie salzsaure Titansäure, also nicht als solche betrachtet werden darf. Den langen Streit über die Konstitution des *Titaneisens*, der bisher hauptsächlich mit mineralogisch-krystallographischen Gründen geführt wurde, suchten Vff. auf chemischem Wege zu beenden. Bekanntlich wird das Mineral entweder als titansaures Eisenoxydul mit variabeln isomorphen Beimengungen von Eisenoxyd oder als isomorphe Mischung von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 aufgefaſst. Da nun reduzierende Mittel Titansäure höchstens zur Verb. Ti_7O_{12} reduzieren, so kann bei Reduktion des Titaneisens aus TiO_2 kein Ti_2O_3 entstehen, es muſs eintretenden Falles vorgebildet sein. Reduktion mit H ergab nun zunächst einen Gewichtsverlust, der 12,33 und 12,23% betrug, es entspricht dies der Formel $7TiO_2Fe + 18H = Ti_7O_{12} + 7Fe + 9H_2O$, wobei zu bedenken ist, daſs die Reduktion zu Ti_7O_{12} im Glasrohr nicht vollständig ist. Die Formel $Ti_2O_3.Fe_2O_3 + 6H = Ti_2O_3 + 2Fe + 3H_2O$ verlangt eine Abnahme von 15,7%. Nach Lgg. des Fe mit verd. Säure nahm der Rückstand beim Glühen an der Luft 2,15—2,53% O auf, Ti_2O_3 hätte 11,11% verlangt. Ähnlich verliefen Reduktionsverss. mit H_2S, das geb. FeS kann ebenfalls mit verd. H_2SO_4 ausgezogen werden.

$TiO_2Fe + H_2S = FeS + TiO_2 + H_2O$ erfordert 10,52% Zunahme, $Ti_2O_3.Fe_2O_3 + 2H_2S = Ti_2O_3 + 2FeS + 3H_2O$ eine solche von 5,26%, gefunden wurde 9,43 und 9,73%, das Minus wird durch die Gangart, sowie durch Reduktion von TiO_2 — mittels aus H_2S bei über 400% entstehenden Wasserstoffs — genügend erklärt. Beim Glühen des vom Fe befreiten Rückstandes wurden 0,97% O wieder aufgenommen.

Titansaures Eisenoxydul nach Hautefeuille aus TiO_2,$FeFl_2$ und NaCl zu erhalten, gelang nicht, es entstand stets orthotitansaures Eisenoxyd, $Fe_4(TiO_4)_3$. Dieses verliert bei Reduktion mit H 18,71% berechnet nach:

$$(TiO_4)_3Fe_4 + 12H = 3TiO_2 + 4Fe + 6H_2O$$

17,14%. Die geglühte, von Fe befreite M. nimmt wieder 1,86% O auf, welche, von 18,71 subtrahiert, 16,85, also fast die gleiche Zahl wie die berechnete — 17,14 — ergiebt. Titaneisen muſs demnach als titansaures Eisenoxydul mit beigemischtem Eisenoxyd betrachtet werden. (B. **22**. 1485—94. 24/6. [12/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Wagner.

Emil Petersen, *Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga* (I). Zwischen Vanadaten und Phosphaten wurde nur in einzelnen Fällen Isomorphismus gefunden, und bestehen in Bezug auf die niedrigen Oxydationsstufen noch gar keine Analogien mit der Phosphorarsengruppe; auch läſst sich die Ähnlichkeit des Vanadins mit Chrom und Titan schwerlich aus dem periodischen System folgern. Da nun die niedrigen Oxydationsstufen bis jetzt nur wenig untersucht sind, u. diese möglicher Weise andere Analogien als die bekannten zeigen konnten, studierte Vf. die Fluorverbb. der drei höchsten Oxyde des Vanadins, sowie auch einzelne mit diesen analoge Oxyde und fand, daſs zwischen den Fluorverbb. von Vanadinsesquioxyd u. Chromoxyd eine sehr deutliche Analogie in Bezug auf Krystallform, Darst., Löslichkeit, Farbe etc. herrscht, was darauf hindeutet, daſs das Vanadinsesquioxyd zu der Gruppe von Chrom-, Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxyd gerechnet werden muſs. Andere Analogien, wie Alaunarten, werden vermiſst. Titansesquioxyd scheint ebenfalls hierzu Analogien zu bilden, und ist nach Friedel und Guerin krystallisiertes Titansesquioxyd mit Eisenglanz isomorph. Von den vom Vf. dargestellten u. beschriebenen Verbb. seien u. a. folgende bemerkt: 1. *Vanadinsesquifluorid*, $V_2F_6.6H_2O$, rhomboedrische Krystalle, aus fluorwasserstoffhaltigem W. umkrystallisierbar, erhalten aus Vanadinsesquioxyd u. Flussäure, reduziert Silbersalze, liefert Ndd. mit Alkalien, Chlorbarium etc. Mit Lgg. verschiedener Fluoride giebt dasselbe krystallinische

Ndd., z. B. a. *Kaliumvanadinsesquifluorid*, $4KF.V_2F_6.2H_2O$, grünes Krystallp… Entsprechende Verbb. sind von Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Manganoxyd darg… b. *Ammoniumvanadinsesquifluorid*, $6NH_4F.V_2F_6$, grüne, reguläre Oktaeder. … diesem entsprechen Chrom-, Titan- und Aluminiumverbb., so daſs eine Reihe … morpher, analoger Verbb. der Zus.: $6NH_4F.R_2F_6$(R = Fe, Cr, V, Ti) besteht. W… beschreibt Vf. Vanadinsesquifluoride des Kobalts, Nickels u. gleich zusammenge… Chromsesquifluoride des Kobalts, Nickels, welchen allen die gemeinsame Fo… $2M'F_2.M''_2F_6.14H_2O$ zukommt, wobei M' = Co u. Ni u. M'' = V_2, Co_2, Ni_2 bede… und die alle isomorph (monoklin) sind. (Jpr. **40**. 44—62. 9/7. Kopenhagen. Univ.-L… WACHTM…

Organische Chemie.

D. Gernez, *Die Untersuchung des Rotationsvermögens als Mittel zum St… von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Äpfelsäure auf Ammoniummoly… entstehen.* Die Unters. bildet eine Fortsetzung früherer Arbeiten des Vf's. (… 26). Die Lgg., die zu dem Versuche dienten, enthalten alle dieselbe Menge Äp… säure und bekommen einen Zusatz von Ammoniummolybdat in bestimmten Be… teilen eines Äquivalentes. Die Beobachtung des Rotationsvermögens ergiebt zun… nächst eine Vermehrung desselben. Die ursprüngliche Rotation der Äpfelsäure … —0,12°, nach Zusatz des Molybdates stieg dieselbe bis zu einem Maximum von —5,… welches einer Verb. von 9 Äq. Äpfelsäure mit 1 Äq. Molybdat entspricht. Für … wichte, gröſser als $^1/_2$ Äq., sinkt die Rotation, geht von links nach rechts und s… in diesem Sinne. Sobald die zugesetzten Salzmengen zwischen $^1/_2$ und $^1/_2$ Äq. lie… vermehren sich die Rotationen proportional der Vermehrung des Salzes. Es d… dies nach dem Vf. auf die Bild. einer Verb., welche 3 Äq. Äpfelsäure auf 1 Äq. … moniummolybdat enthält. Diese Verb. zers. sich, wenn man die Zusätze des Sa… über $^1/_2$ Äq. erhöht, und verwandelt sich in eine andere, welche aus gleichen Ä… valenten Säure und Salz besteht. Der Maximalwert ist +72°48'. Eine genaue U… suchung der Zahlenwerte zeigt, daſs zu Anfang sehr geringe Zusätze von Salz … beträchtliche Effekte haben. Dieselben sinken zunächst bei fortschreitenden Zusä… wenn aber die Fl. $^1/_7$ Äq. Salz enthält, so treten wieder Veränderungen in den … tationen ein, die noch beträchtlicher als die anfänglichen der ganzen Reihe sind. … **109**. 151—54. 22/7.) SACHSE.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Beständigkeit von Fettsäureglyceriden.* Ein … welches bei Behandlung mit Sauerstoff dickflüssig wird, hat dann eine geringere J… absorption als im frischen Zustande. Da das Dickwerden des Öles seine Anwe… barkeit als Schmieröl beeinträchtigt, so kann man durch die Bestimmung der J… zahl des frischen Öles und des der Luft ausgesetzten einen Maſsstab für die Be… teilung des Wertes eines Öles als Schmieröl gewinnen. Olivenöl ist das beständ… aller bekannten Öle; selbst wenn man in reines Olivenöl im Sonnenlichte einen St… von ozonisiertem Sauerstoff einleitet, erhält man mit Chlorschwefel aus dem Öle … dunkleres Prod. als aus frischem Öle, während solche Öle, die an der Luft oxyd… werden, nach erfolgter Oxydation dunklere bis schwarze Reaktionsprodd. mit Chl… schwefel liefern. (ChN. **60**. 42.) BODLÄNDER.

E. Duvillier, *Über die Diäthylamido-α-propionsäure.* Man erhält diese S… wenn man bei 100° α-Brompropionsäure auf Diäthylamin einwirken läſst:

$$CH_3.CH.Br.CO.OH + 2[(C_2H_5)_2HN] = CH_3.CH.N(C_2H_5)_2.CO.OH + (C_2H_5)_2HN.HBr.$$

Man treibt aus dem Reaktionsprod. das überschüssige Diäthylamin durch Baryt … entfernt diesen genau durch Schwefelsäure, sowie die HBr durch Silberoxyd, d…

Überschuſs wieder durch H_2S weggenommen wird. Beim Eindampfen erhält man eine sirupartige M., die man mit Kupferoxydhydrat versetzt. Die Lsg. des so erzeugten Cu-Salzes muſs über Schwefelsäure eingedampft werden. Man erhält so Krystalle von $[CH_3.CHN(C_2H_5)_2.CO.O]_2Cu + H_2O$, welche bei 110° ihr W. verlieren. Das Salz l. sich mit tief blauvioletter Farbe in W., die Lsg. setzt aber beim Kochen reduziertes Cu ab. Auch in A. ist das Salz l. Durch Fällen des Cu mit H_2S läſst sich eine Lsg. der Säure gewinnen, aus welcher beim Eindampfen Krystalle der Säure sich bilden, die über 110° schm. Auch in A. ist die Diäthylamido-α-propionsäure l. Dieselbe Säure hat Vf. auch durch Einw. von Äthyljodid auf Alanin bei Ggw. von Kali und A. erhalten. Die Säure ist hierbei das Hauptprod. der Rk. (Cr. **109**. 149—51. [22/7.*].) SACHSSE.

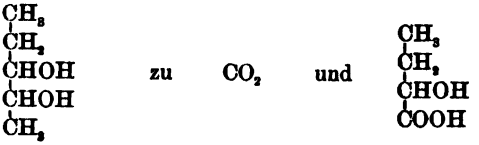
Heinrich Klinger und **Albert Maassen**, *Über einige Sulfinverbindungen und die Valenzen des Schwefels.* 2. Abhandlung. Diäthylmethylsulfinjodür wurden von Vff. (**88**. 175) als identisch mit Äthylmethyläthylsulfinjodür gefunden u. desgleichen Dimethyläthylsulfinjodür mit Methyläthylmethylsulfinjodür, so daſs also die Valenzen des Schwefels in diesen Substanzen als gleich erachtet werden müssen. Von diesen erhielten KRÜGER und ferner R. NASINI und A. SCALA abweichende Resultate, weshalb Vff. einerseits feststellten, daſs sich das aus Jodäthyl und Äthylmethylsulfid bei niedriger Temperatur zuerst entstandene MSA.AJ sich nicht in ASA.MJ umlagert, und andererseits, daſs bei zwei- bis dreistündiger Dauer der Einw. von A_2S auf MJ und von ASM auf AJ bei gewöhnlicher Temperatur keine isomeren Sulfine erhalten werden können (M = Methyl; A = Äthyl). KRÜGER, NASINI und SCALA haben bei zu hoher Temperatur gearbeitet, bei welcher die gemischten Sulfinjodüre zersetzt werden. So entstehen bei der Destillation von Diäthylmethylsulfinjodid oder von Dimethyläthylsulfinjodür, oder beim Erhitzen von Äthylsulfid mit Jodmethyl oder von Äthylmethylsulfid mit Jodäthyl auf 110—115° immer Trimethylsulfinjodür neben Triäthylsulfinjodür. Auch in erwärmten Lsgg. findet ein ähnlicher Zerfall statt, so daſs die von KRÜGER beobachtete Umlagerung nichts weiter als die Zerlegung des Gemenges in seine wl. und ll. Bestandteile war, von welchen die ersteren: $[(M_2SCl)_2PtCl_4$, resp. $(M_2ASCl)_2PtCl_4]$ regulär, die letzteren: $[(A_2MSCl)_2PtCl_4$, resp. $(A_3SCl)_2PtCl_4]$, monoklin krystallisieren. Die Chloroplatinate der verschiedenen Sulfine krystallisieren auch zusammen, indem z. B. ein regulär krystallisiertes Präparat die Zus. $3(M_2SCl)_2PtCl_4 + (A_2SCl)_2PtCl_4$ hatte. Die Umlagerung bei Sulfinverbb. ist nach Vff. das Resultat oft einer ganzen Reihe von Spaltungen und Wiedervereinigungen; schlieſslich aber entsteht immer das beständige Trimethylsulfinjodid, welches dem Kreislauf dieser wechselnden Prozesse entzogen bleibt. In welchen Kombinationen man auch CH_3, C_2H_5, S und J zusammenbringt, immer werden hieraus bei ungefähr 100° schlieſslich Trimethylsulfinjodür und Triäthylsulfinjodür, resp. Äthylsulfid und Äthyljodid entstehen. — Aus Schwefelmetallen und Alkoholjodiden lassen sich ebenfalls leicht Sulfinverbb. erhalten: $SnS + 3CH_3J = SnJ_2.(CH_3)_2SJ$, und tritt nur bei Arsen und Antimon eine Komplikation ein, indem durch Anlagerung des Jodmethyls an das Metall metallorganische Verbb. entstehen:

$$As_2S_3 + 11\,CH_3J = 2\,As(CH_3)J_4 + 3(CH_3)_2SJ.$$

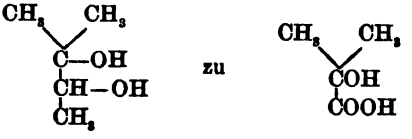
So lieferten Schwefelnatrium mit Jodmethyl erhitzt das Trimethylsulfinjodür. Schwefelkadmium ergab mit Jodmethyl, bezw. Jodäthyl die Doppelsalze: a. $CdJ_2(CH_3)_2SJ$ (F. 167—168°, weiſse Nadeln), giebt an W., A. und Ä. die Hälfte Jodkadmium ab und geht über in b. $CdJ_2.2(CH_3)_2SJ$ (F. 185—186°, bezw. 195°, weiſse Nadeln), c. $CdJ_2.2(C_2H_5)_2SJ$ (F. 145°, weiſse Nadeln). Sonstige Doppelsalze: a. Zinnjodürtrimethylsulfinjodür, $SnJ_2.(CH_3)_2SJ$, gelbe Nadeln, b. $As_2J_6.3(CH_3)_2SJ$, blauschwarze Nadeln, c. $As(CH_3)J_4$, orangerotes Pulver (s. o.). (A. **252**. 241—65. 1/7. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Will und **C. Peters**, *Oxydation der Rhamnose (Isodulcit) durch Salpetersäure.* Nach MALIN soll Rhamnose durch HNO_3 in eine Säure $C_6H_{10}O_5$ übergehen, eine Thatsache, die mit der jetzt angenommenen Formel der Rhamnose im Widerspruch steht. Die nach der Vorschrift von KILIANI (**89.** I. 463) ausgeführte Oxydation liefs die Vff. als Reaktionsprod. *Trihydroxyglutarsäure* finden, also dasselbe Prod., welches KILIANI und SCHEIBLER aus Sorbinose (**89.** 93) erhielten. MALIN's Säure wurde auch nicht aufgefunden, als schwächere oder stärkere HNO_3 verwendet wurde, stets entstand Trihydroxyglutarsäure, daneben CO_2 und Ameisensäure oder Oxalsäure. Von den beiden von E. FISCHER (**88.** 1059) für möglich erachteten Rhamnoseformeln:

ist durch diese Oxydation erstere erwiesen. Die Rk. verläuft in entsprechender Weise wie die Oxydation von Methyläthyläthylenglykol:



(α-Oxybuttersäure), sowie des Trimethyläthylenglykols:



(Oxyisobuttersäure) und CO_2. Früher haben die Vff. erwähnt (**88.** 918), dafs das Lakton der Isodulcitonsäure die Zus. der Saccharine hat. Krystallographische Prüfung (rhombisch 0,6873: 1 : 1,2600) ergab Verschiedenheit von dem sonst sehr ähnlichen Metasaccharin. (B. **22.** 1697—1704. 8/7. [27/6.] Berlin. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. C. Chapman, *Zinkglykosat.* Die Verb. wird dargestellt durch Auflösung von Zinkoxydhydrat in möglichst wenig NH_3 und Zufügung dieser Lsg. zu einer Lsg. von Dextrose in 90%igem A. Die Zus. ist $C_6H_{12}O_6.2ZnO + 3H_2O$. (LChS. [20/6.]; JCh. **55.** 576—78; ChN. **60.** 57. 2/8.) BODLÄNDER.

Gerhard Lange, *Zur Kenntnis des Lignins.* Zur Darst. des Lignins wurde Buchen- und Eichenholz benutzt. Das fein geraspelte Holz wurde zunächst mit W. ausgezogen, dann mit 5%iger Salzsäure in der Kälte behandelt, mit W. gewaschen, mit A. und Ä. extrahiert. Der Rückstand wurde nach der Vorschrift von THOMSEN zur Gewinnung des Holzgummis behandelt. Das nunmehr erhaltene Prod. unterscheidet sich dem äufseren Ansehen nach nur durch seine hellere Farbe von dem Ausgangsmateriale, es ist unl. in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In Kupferoxydammoniak l. sich kaum erkennbare Spuren von Cellulose, zum Beweis dafür, dafs die in der Substanz vorhandene Cellulose chemisch gebunden ist.

Behufs Abspaltung der Cellulose von der noch vorhandenen inkrustierenden Materie wurde nunmehr zur Schmelze mit Ätzalkalien geschritten, wobei eine Temperatur von höchstens 185° eingehalten wurde. Da HOPPE-SEYLER nachgewiesen hat, dafs die Cellulose durch Schmelzen mit Ätzkali selbst bis zu 200° nicht angegriffen wird, so konnte Vf. sicher sein, dafs die neben der Cellulose durch das Schm. bis zu 185° erhaltenen Substanzen, nicht etwa durch Zers. jener entstanden waren. Bei dem Schm. findet anfänglich lebhaftes Aufschäumen statt, später glättet sich die M. und trocknet ein. Im Rohre des mit dem Schmelzgefäfse verbundenen Kühlers findet man einen geringen weifsen Beschlag, welcher auch auf dem Destillate

schwimmt. Letzteres riecht überdies stark ammoniakalisch. Die noch warme geschmolzene M. wird in möglichst wenig W. gelöst, filtriert, wobei die bereits ausgeschiedene Cellulose zum gröfsten Teile auf dem Filter zurückbleibt, das Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es entsteht hierdurch ein feinflockiger, gelbbrauner Nd., durchsetzt von Celluloseteilchen, welche noch in Lsg. suspendiert geblieben waren. Um diese vollends zu entfernen, wird die Fl. durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht und so der flockige Nd. wieder gel., während die Celluloseteilchen ungelöst zurückbleiben. Dieselben werden filtriert, gewaschen, und das Filtrat abermals angesäuert, wobei der Nd. wieder erscheint. Die Filtrate u. ersten Waschwässer des Nd. wurden gesammelt. Verf. erwähnt hierbei beiläufig eine Erscheinung, welche sich stets beim Filtrieren des nach dem ersten Ansäuern wieder in Alkali gel. und sodann wieder ausgefällten Nd. bei beiden Holzarten einstellte. Das aus gutem ligninfreiem Papier bestehende Filter nahm allemal eine schön rosenrote Färbung an. Auf Befeuchten des gefärbten Papiers mit Alkalien bräunte sich dasselbe und nahm nach neuerlichem Ansäuern die rosenrote Färbung wieder an. Eine Isolierung des färbenden Agens gelang indes nicht.

Die braunen Ndd. wurden nun zunächst der Elementaranalyse unterworfen. Sie waren N-frei und ergaben, aus Buchenholz C 61,50, 61,28%, H 5,32, 5,44%, aus Eichenholz C 60,78, 60,93%, H 5,45, 5,40%. Kalter absoluter A. l. beträchtliche Mengen der braunen Substanzen. Die alkohol. Fll. werden durch Ä. gefällt. Diese Ndd. sowie die in A. unl. Rückstände zeigten für Buchen- und Eichenholz eine fast gleiche Zus. Eine etwas andere Zus. haben freilich alle diese Substanzen, wenn man das Schm. mit Ätzkali und die weiteren Operationen im H-Strome vornimmt. Im ganzen aber kann man sagen, dafs durch Schmelzen des Lignins neben der Cellulose zwei Ligninsäuren gefunden werden, deren durchschnittlicher C-Gehalt sich berechnet für Buchenholz auf 61,0, resp. 58,99%, für Eichenholz auf 61,4, resp. 58,85%, während der H-Gehalt im Mittel für Buchenholz auf 5,24, resp. 5,29%, für Eichenholz 5,33, resp. 5,24% beträgt; Zahlen, welche beweisen, dafs man aus beiden Holzsorten durch das gleiche Verfahren dieselben Ligninsäuren darstellen kann. Aus Buchenholz wurden etwa 12% Ligninsäuren u. 64% Cellulose, aus Eichenholz 14% Säuren u. 61—63% Cellulose erhalten.

Der oben erwähnte weifse Beschlag im Destillate liefs sich aus A. krystallisieren, indes reichte seine Menge zur weiteren Unters. nicht aus. Die Basen des Destillats bestanden zum gröfsten Teile aus NH_3 mit etwas von höheren Basen. Aufserdem liefsen sich nachweisen: Ameisensäure, Essigsäure, Spuren höherer organ. Fettsäuren, Protocatechusäure u. Brenzkatechin. (Z. **14**. 15—30. 29/7.) SACHSSE.

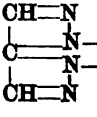
W. H. Perkin, *Die Wirkung von Propionyl- und Butyrylchlorid auf Phenol.* Bei Darst. von Phenylpropionat und Butyrat durch Einw. von Phenol auf die Säurechloride werden als Nebenprodd. zwei neue Phenole gewonnen, in denen die Säureradikale ein Atom H in der Phenylgruppe ersetzen. Es bilden sich Propionylphenol, $C_2H_5O.C_6H_4.OH$ (F. 148,5°), und Butyrylphenol, $C_4H_7O.C_6H_4.OH$ (F. 91°); beide Verbb. sind in wss. NH_3-Lsg. l. Phenylacetat hat F. 20° und K. 211°, Phenylbutyrat ist ein bei 227—228° sd. Öl. (LChS. [20/6.*]; JCh. **55**. 546—49; ChN. **60**. 45 bis 46. 26/7.) BODLÄNDER.

Arthur R. Ling, *Isomere Umlagerung in der Phenolreihe.* (Vergl. **87**. 61 und 1546). Vf. findet, dafs Chlor unter den mannigfachsten Bedingungen die Umwandlung von o- in p-Nitrophenolderivv. nicht bewirkt, und dafs nur Brom diese Eigenschaft hat. Die frühere Mitteilung, dafs o-Chlor-p-brom-o-nitriphenol durch Einw. von Brom in p-Chlor-o-brom-o-nitrophenol übergeht, wird dahin berichtigt, dafs dabei o-Chlor-o-brom-p-nitrophenol zusammen mit o-Chlordinitriphenol und Chlortribromchinon entsteht. Bei Behandlung von p-Chlor-o-brom-o-nitrophenol mit HNO_3

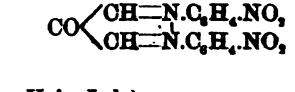
entsteht p-Chlordi-o-nitrophenol, während p-Brom-o-chlor-o-nitrophenol in o-Chlor-p-dinitrophenol übergeht; es wird also immer nur das Brom- und nicht das Chloratom durch die Nitrogruppe ersetzt. (LChS. [20/6.*]; JCh. **55**. 583; ChN. **60**. 60. 3/8.) BODLÄNDER.

S. Levy und **A. Curchod**, *Über symmetrisches Tetrachloraceton.* Beim Zersetzen der Chloranilsäure mit Kaliumchlorat u. Salzsäure erhält man neben symmetrischem Tetrachlordiacetyl das symmetrische *Tetrachloraceton-*, bezw. *-hydrat*, $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$ (F. 48°) (**89**. II. 42), in sehr geringer Ausbeute. Besser stellt man dasselbe durch Einw. chlorsauren Kalis und Salzsäure auf Triamidophenol (LEVY und WEBER) dar. Das Tetrachloracetonhydrat krystallisiert in prismatischen asymmetrischen Säulen (gemessen von LE ROYER und DUPARC), ist äufserst reaktionsfähig und liefert 1. Wasserfrei beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid symmetr. Hexachlorpropan, $CHCl_2.CCl_2.CHCl_2$ (K. 184—188°, farbloses, terpentinölartig riechendes Öl) und eine kleine Menge Pentachlorpropylen, $CCl_2 : CCl.CHCl_2$ (K. ca. 200°). 2. Verbindet sich Tetrachloraceton in äth. oder alk. Lsg. fast quantitativ mit Ammoniak zu *Tetrachloracetonammoniak*, $(CHCl_2)_2C(OH).NH_2$ (F. 110—111° unter Gelbfärbung und Zers., farblose Nädelchen aus Bzl., Prismen aus Ä.). Vergleicht man die Einw. von Ammoniak auf die höheren Halogensubstitutionsprodd. des Acetons, so ergiebt sich, daſs Acetone, bei denen sämtliche Wasserstoffatome der einen Methylgruppe durch Halogenatome ersetzt sind, durch Ammoniak infolge Bildung von Chloroform eine Spaltung des Mol. erfahren, während Aceton selbst und die niedrigen Halogenderivate desselben dem Tetrachloracetonammoniak entsprechende Oxyamine geben. 3. Eine konz. wss. Lsg. von Blausäure führt beim Erwärmen (20—60°) mit wasserfreiem Tetrachloraceton das letztere in *symmetrisches Tetrachloracetoncyanhydrin (Tetrachloroxyisobuttersäurenitril)*, $(CHCl_2)_2C(OH)CN$ (F. 112—114°, farblose, monosymmetrische, meſsbare Prismen) über. Dasselbe ist ziemlich beständig und wird beim Erhitzen mit Salzsäure in das *Amid* der *Tetrachloroxyisobuttersäure*, $(CHCl_2)_2C(OH).CO.NH_2$, (F. 156°, farblose Prismen) übergeführt. (A. **252**. 330—43. 1/7. [25/3.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. Levy und **F. C. Witte**, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetrachloraceton.* Phenylhydrazin wirkt auf symmetrisches Tetrachlordiacetyl unter Elimination einer Mol. W. u. zweier Moleküle Chlorwasserstoff u. Bildung des Körpers $C_{15}H_{14}Cl_2N_6O_2$ auch E. FISCHER u. seine Schüler (A. **232**. 234; C. **88**. 1305 u. 1463) u. G. BEDDALL (**88**. 1330) beobachteten, daſs halogenhaltige Ketone (und Ketonsäuren) beim Behandeln mit Phenylhydrazin Neigung zeigen, neben Abspaltung des Carbonylsauerstoffs auch die Halogenatome in Form von Halogenwasserstoffsäure abzugeben. So wirkt auch, wie schon kurz (**89**. II. 42) mitgeteilt, Phenylhydrazin in der Siedehitze auf wasserfreies Tetrachloraceton in alk. Lsg., indem ein Körper der Zus. $C_{15}H_{13}N_4$ (F. 126—127°, K. über 300°, goldgelbe Blättchen, Dampf blutrot) neben salzsaurem Phenylhydrazin und W. entsteht, so daſs auch hier Phenylhydrazin direkt auf Chlor einwirkt: $CHCl_2.CO.CHCl_2 + 6C_6H_5NH.NH_2 = C_{15}H_{13}N_4 + 4C_6H_5NH.NH_2.HCl + H_2O$. Der neue Körper giebt keine Rk. auf Imidgruppen, ist sehr beständig gegen oxydierende Mittel, z. B. Chromsäure, wird dagegen von roter, rauchender Salpetersäure quantitativ in den Körper $C_{15}H_{10}N_6O_5$, (F. 234—235°, gelbe Nädelchen) übergeführt. Beide letzteren Verbb. besitzen wahrscheinlich folgende Konstitutionsformeln, was durch weitere Unterss. festgestellt werden soll:



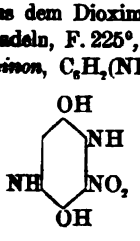
und



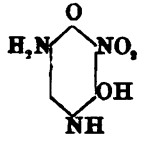
(A. **252**. 343—49. 1/7. [25/3.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

R. Nietzki und **Friedrich Schmidt**, *Über Dioxychinon und einige Derivate desselben.* (*Zweite Mitteilung* vgl. **88**. 1381.) Zur Darstellung wird jetzt das s-Resorcindisazobenzol mit $SnCl_2$ reduziert und die Lsg. mit A. u. viel H_2SO_4 vers., die Reinigung erfolgt, indem mit $BaCl_2$ gekocht und das Filtrat vom $BaSO_4$ wieder mit A. u. H_2SO_4 gefällt wird.

Dioxychinon wird am besten durch Krystallisation des K- oder Na-Salzes gereinigt; *Diamidodochinon*, $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$, stahlblaue Blättchen, ll in sd. Anilin und in konz. H_2SO_4 durch Lösen von Dioxychinon in h. Anilin, ist identisch mit dem Einwirkungsprod. von Anilin auf Chinon; *Diamidohydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2$, aus dem Dioxim durch $SnCl_2$ + HCl, *Tetracetylverb.*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$, Nadeln, F. 225°, l. in Na_2CO_3-Lsg., $FeCl_3$ fällt nach dem Ansäuern *Acetylamidooxychinon*, $C_6H_2(NHC_2H_3O)O_2OH$. Blättchen aus A., F. 170°; *Nitrodiimidohydrochinon*:



wird durch Nitrieren von 1 Tl. in 8 Tln. Eisessig gel. schwefelsaurem Diamidohydrochinon mit 1 Tl. HNO_3 (D. 1,4) erhalten, man kühlt nach Beginn der Rk., orangerote Nadeln aus A., bei Rd. mit $SnCl_2$ + HCl entsteht *Triamidohydrochinon*, welches aus der Reduktionsmasse durch A. u. H_2SO_4 als Sulfat abgeschieden wird. Verd. KHO-Lauge führt die Nitroverb. in *Nitrodioxychinon* über, dieses kann auch aus dem Nitrodiimidoresorcin gewonnen werden, welches beim Nitrieren von s-Diamidoresorcin (1 Tl. in 6—8 Tln. Eisessig) mit gew. HNO_3 (1 Tl.) entsteht. Da das Nitrodiimidoresorcin bei der Reduktion dasselbe Triamidoresorcin liefert, so muſs es die Formel:



haben. Das *Nitrodioxychinon* bildet goldgelbe Nadeln, zll. in W., man muſs es aus dem Ba-Salz durch H_2SO_4 abscheiden. Wird es mit $SnCl_2$ + HCl reduziert, so erhält man nach Zusatz von konz. HCl *Amidotetraoxybenzolchlorhydrat*, welches mit Essigsäureanhydrid und $NaCH_3COO$ das *Pentacetylderivat*, $C_6H(NHC_2H_3O)(OC_2H_3O)_4$, Nadeln aus A., F. 242° u. Zers., liefert. Das Amidotetraoxybenzol in Pentaoxybenzol überzuführen, gelang nicht.

Gegen Nef's Ansicht (**89**. I. 421), wonach die Nitranilsäure kein Dioxychinonderivat, sondern ein Dichinoyldihydrür sein soll, führen Verff. die Thatsache an, daſs Nitranilsäure u. ihre Derivate mit o-Diaminen keine Azine bilden. (B. **22**. 1653—62. 8/7. [24/6.] Basel. Univ.-Lab.) Wagner.

W. H. Perkin, *Beobachtungen über den Schmelzpunkt einiger Salicyl- und Anissäureverbindungen.* Methylsalicylaldehyd wird nur schwer zum Erstarren gebracht und bildet dann Krystalle, die bei 2,7—3° schm. Aus einer Lsg. des Aldehydes krystallisiert derselbe aber in Krystallen vom F. 35°. Berührt man mit einem solchen Krystalle den öligen Aldehyd, so erstarrt derselbe sofort zu einer festen M. vom F. 35°, die beim Schmelzen und Abkühlen wieder Krystalle vom F. 2,7—3° liefert. Methylsalicylaldehyd bildet also zwei Arten von Krystallen, deren F. 32° auseinander liegt. Äthylsalicylaldehyd bildet Krystalle, die bei 6—7° schm. Anisaldehyd schm. bei 0,02°. Äthylanisat krystallisiert leicht, F. 7°; Äthylmethylsalicylat wurde noch nicht krystallisiert erhalten. (LChS. [20/6.*]; JCh. **55**. 549—52; ChN. **60**. 45. 26/7.) Bodländer.

C. Chabrié, *Synthese aromatischer Selenverbindungen.* Vf. hat schon mehrfache Mitteilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht (**88**. 1205; **89**. I. 287. 671). Die vorliegende Mitteilung bespricht dieselben Verbb., indes tragen wir aus derselben das nach, was zur Klarstellung der früheren Referate erforderlich scheint. Das Chlorid $SeCl_4$ reagiert auf Benzol und giebt $SeCl_2$ und Mono-, Di- und Trichlorbenzol. Behandelt man es (was? der Ref.) nicht mit W., und analysiert man das bei 209—212° übergehende Prod. der Rk., so hat man $2(C_6H_5Cl_3)Se_2Cl_2$. Ebenso wie auf

Benzol und Toluol wirkt auch $SeCl_4$ chlorierend auf fette Kohlenwasserstoffe (**89.** I. 287).

Bei Ggw. von Chloraluminium giebt $SeCl_4$ mit Benzol ein bei 60° schm. krystallinisches Prod., *Selenophenol*, eine bei 227—228° sd. Fl., *Phenylselenür* und eine bei 245—250° sd. Fl. $Se_2(C_6H_5)_2C_6H_4Cl$. Die angegebenen K. gelten für einen Druck von einigen Millimetern, indessen zers. sich die Prodd. selbst in der Luftleere etwas bei der Destillation. Das Selenophenol ist l. in A., unl. in W., seine alkoh. Lsg. wird durch Hg-Salze weifs gefällt. Das Phenylselenür ist das Prod., welches in gröfster Menge entsteht. D^{20}. 1,45. Zus. $Se(C_6H_5)_2$, auch durch die Dampfdichte kontrolliert. Es verbindet sich nicht mit Jodalkylen.

Brom bei Ggw. von W. wandelt das Phenylselenür in Bromphenylselenür, $Se(C_6H_4Br)_2$, um. Dasselbe bildet glänzend weifse Krystalle, F. 112°. Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure geben mit dem Selenür ein Oxychlorür, $Se.C_6H_4OH.C_6H_4Cl$, weifs, krystallisierbar, bei 145° schm., l. in Kali. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht ein krystallinisches, bei 188° schm. Derivat.

Auf Benzol wirkt Selen bei Ggw. von Aluminiumchlorid nicht ein. Es reagiert in der Kälte auf Zinkäthyl und giebt ein weifses, dem Merkaptid des Zinks ähnliches Prod. Dasselbe zers. sich mit verd. HCl, wobei eine Verb. entsteht, deren stinkender Geruch an das von WÖHLER erhaltene Selenhydrat des Äthyls erinnert. Diese Rk. nähert das Se dem Sauerstoff und Schwefel, für welche man hat:

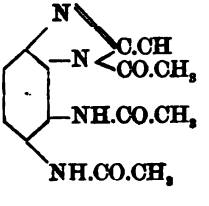
$$Zn(C_2H_5)_2 + O_2 = Zn(C_2H_5O)_2$$
$$Zn(C_2H_5)_2 + S_2 = Zn(C_2H_5S)_2.$$

(Cr. **109.** 182—85. [29/7.*].) SACHSSE.

Edgar F. Smith, *Einwirkung von Monochlordinitrophenol auf Basen der aromatischen Reihe.* Es lag bisher noch keine Beobachtung vor, dafs Phenole mit weniger als drei Nitrogruppen einen ebenso stark sauren Charakter haben, wie die Pikrinsäure. Vf. fand, dafs Monochlordinitrophenol (1, 2, 4, 6) mit Basen salzartige Verbb. eingeht. Vf. beschreibt solche mit Anilin, Naphtylamin (F. 131°), o-Toluidin (F. 140°), p-Toluidin (F. 157°), Carbazol (F. 121°), p-Nitranilin, Anthracen, Morphin (F. 97°), Propylamin und Strychnin (F. 212°); mit Harnstoff giebt das Phenol eine unbestimmte Verb. Alle Körper bestehen wahrscheinlich aus gleichen Molekülen des Phenols und der Basen. Das durch Nitrierung von Dichlorsalicylsäure erhaltene Dichlormononitrophenol vereinigt sich nicht mit Anilin. Es scheint also, dafs die Gegenwart von mindestens zwei Nitrogruppen nötig ist, um den Phenolen stark sauren Charakter zu erteilen. (ChN. **60.** 45.) BODLÄNDER.

R. Nietzki u. **Ludwig Schmidt**, *Über das benachbarte Tetramidobenzol.* Dasselbe wird durch Reduktion des aus Dinitrosoresorcin u. Hydroxylamin erhältlichen Dichinoyltetroxims:

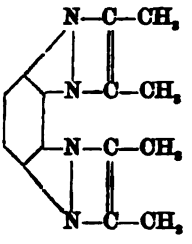
erhalten, zeigt die Eigenschaften der Orthodiamine und giebt mit Diketonen Azin- oder Chinoxalinreaktion, ein besonders schönes Chinoxalin entsteht mit Diacetyl. Das Sulfat der Base liefert beim Schmelzen mit $CH_3.COONa$ eine Verb., welche als triacetylierte Äthenylbase:



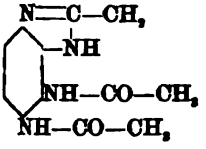
aufgefafst wird.

v-Tetramidobenzol, leicht veränderlich, $C_6H_4(NH_2)_4.H_2SO_4$, Blättchen, kl. in W., l. in konz. HCl, unl. in A., drei und viersäuriges Sulfat wurden nicht erhalten, die Base ist schwächer als die symmetrische.

Chinoxalin aus Diacetyl:



goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 218°; *Triacetyläthenylbase* (s. o.), Nadeln aus h. A., F. 260°, ll. in verd. Säuren, aus diesen Lagg. durch NH_3 als Diacetylverb., Nadeln, F. 176°,



wieder abscheidbar. Werden Di- u. Triacetylverb. in verd. H_2SO_4 gel. u. auf dem Wasserbade verdampft, so fällt A. aus dem sirupösen Rückstand eine Base, $C_{10}H_{10}N_4$, Nadeln, F. 145°, also ein *Diäthenyltetramidobenzol* [Pikrat, $C_{10}H_{10}N_4(C_6H_2[NO_2]_3OH)_2$, gelbe Nadeln]. Diese Diäthenylverb. ist von der gleichfalls benachbarten verschieden, welche NIETZKI und HAGENBACH (**37**. 515) durch Reduktion von Diacetyldinitro-p-phenylendiamin erhielten. (B. **22**. 1648—53. 8/7. [24/6.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. Meldola und **R. E. Evans**, *Oxydation der p-Diamine*. Daſs bei der Oxydation der p-Diamine zu Chinonen Diamidogruppen in Form von Ammoniak abgespalten werden, wird allgemein angenommen, war aber noch nicht durch quantitative Versuche bewiesen worden. Vff. behandelten p-Phenylendiaminsulfat mit einer wss. Lsg. von Kaliumdichromat in der Kälte zwei Tage lang, filtrierten, dampften das Filtrat mit überschüssiger H_2SO_4 zur Trockne ein, destillierten den Rückstand mit Kalilauge, fingen das Destillat in HCl auf und fanden nach dem Abdampfen desselben die theoretisch berechnete Menge NH_4Cl. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 56 bis 57. 2/8.) BODLÄNDER.

R. Meldola und **J. H. Coste**, *Monobenzylderivate der Phenylendiamine*. Durch Reduktion von Monobenzyl-p-nitranilin (MELDOLA und SALMON **33**. 1384) mit Zinn und Salzsäure wurde das Monobenzyl-p-phenylendiamin dargestellt. Dessen Dihydrochlorid, $C_6H_4.NH_2.NH.C_7H_7.2HCl$, bildet glänzende, weiſse Tafeln, ll. in W., wl. in HCl, fast unl. in A. Eisenchlorid giebt mit der wss. Lsg. eine grüne, bald in rot übergehende Färbung. Das Diacetylderivat, $C_6H_4(NHAc)_2C_7H_7$, bildet farblose, sechseitige Säulen, F. 116,5—117°. Das Dibenzoylderivat bildet weiſse, bei 124° schm. Nadeln. Wird ein Molekül des Benzyldiamins in Ggw. eines Moleküls Benzylanilins oxydiert, so entsteht das Dibenzylamin, $C_7H_7.NH.C_6H_4.N:C_6H_4:N.C_7H_7$. Die Verb. hat intensiv grünblaue Färbung und zers. sich schnell in ein Gemisch von Benzylbenzyliden- und Dibenzylidendiamidodiphenylamin:

$$NH<\begin{matrix}C_6H_4.N:CH:C_6H_5\\C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad NH<\begin{matrix}C_6H_4.N:CH.C_6H_5\\C_6H_4.N:CH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Wird ein Molekül des Benzyldiamins in Ggw. von zwei Molekülen Benzylanilin bei 180° oxydiert, so entsteht ein Azin oder benzyliertes Saffranin, dessen Bild. aus einem Molekül Diamin und zwei Molekülen eines *sekundären* Monamins von Interesse ist. Die freie Amidogruppe des Benzyldiamins kann durch HNO_2 diazotiert werden, und die Diazosalze verbinden sich mit Phenolen zu Azoverbb.

Das Benzyl-p-phenylendiamin bildet rötliche, moosartige Krystallaggregate und ätzt sich an der Luft infolge von Oxydation. Durch Reduktion des Benzyl-m-nitranilins wurde das entsprechende Diamin dargestellt. Die freie Base ist bei gewöhnlicher Temperatur ölig. Das Dihydrochlorid bildet ockerfarbene Rhomboeder, seine wss. Lsg. ist rot und wird durch Eisenoxyd orangebraun. Bei Erhitzung der Lsg. mit Eisenchlorid oder einem anderen Oxydans scheidet sich ein weiſses unl. Oxy-

dationsprod. aus. Das Diacetylderivat des Benzyl-m-diamins bildet ein unkrystallisierbares Harz. Das Dibenzoylderivat bildet rhombische, bei 178° schm. Tafeln. Durch Oxydation gleicher Moleküle der Benzyl-m- und Benzyl-p-diamine wird ein tief indigoblaues Indamin gefällt. Dasselbe ist in der Kälte sehr beständig und geht beim Erhitzen in ein Azin über. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 57. 2/8.) BODLÄNDER.

A. Michaelis, *Über Synthesen vermittels Natriumphenylhydrazins.* Bringt man in auf 130—140° erhitztes Phenylhydrazin (60—80 g) allmählich blanke Natriumstückchen (8, resp. 13,5 g), so entsteht unter lebhafter Entw. von Ammoniak und Bildung von Anilin *Natriumphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2NaH_2$, ein in der Retorte nach dem Abdestillieren des Anilins und überschüssigen Phenylhydrazins (180—210° bei 200 mm Druck) im luftverdünnten Raum beim Erkalten als harter, spröder, gelbroter, durchsichtiger Kuchen zurückbleibender selbstentzündlicher Körper. Derselbe ist äufserst leicht zersetzlich und hält sich selbst unter trockenem Bzl. oder Ä. nur einige Stunden. Er entsteht nach der Gleichung: $3C_6H_5N_2H_3+2Na=2C_6H_5N_2NaH_2+C_6H_5NH_2+NH_3$, indem wahrscheinlich der durch Einw. des Natriums auf Phenylhydrazin frei werdende Wasserstoff im status nascens 1 Mol. des letzteren zu Ammoniak und Anilin reduziert. Das Natriumphenylhydrazin ist ein sehr reaktionsfähiger Körper, mittels welchen man bisher schwer darstellbare unsymmetrische Derivate des Phenylhydrazins leicht erhalten kann. Da durch Einw. von Halogenalkylen auf dasselbe immer solche unsymmetrische Hydrazine, $C_6H_5N.Alk.NH_2$, entstehen, die mit Quecksilberoxyd Tetrazone liefern, so muſs das Natrium in das Imid eingetreten sein, und kommt dem Körper daher die Formel $C_6H_5NNa.NH_2$ zu. Zu bemerken ist noch, daſs Vf. die unsymmetrischen, resp. symmetrischen Derivate des Phenylhydrazins mit α, resp. β bezeichnet, so daſs also z. B. die Verb. $C_6H_5N(C_2H_5).NH_2$ das α- und die Verb. $C_6H_5NH.NHC_2H_5$ das β-Äthylphenylhydrazin ist. (A. 266—70. 1/7. [29/12. 88.] Aachen. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

A. Michaelis, *Über Synthesen mittels Natriumphenylhydrazins.* 1. Abhandlung. **B. Philips**, *Einwirkung von Alkylbromiden und von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydrazin; Darstellung der unsymmetrischen sekundären Phenylhydrazine.* Alkylbromide setzen sich schon gröfstenteils bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Erwärmen mit Natriumphenylhydrazin, indem das Natrium durch Alk. ersetzt wird:

$$C_6H_5N.Na.NH_2 + Alk.Br = C_6H_5.N.Alk.NH_2 + NaBr$$

zu unsymmetrischen Hydrazinen um. Derartige Verbb. und Derivate derselben beschreibt Vf. folgende: 1. *α-Äthylphenylhydrazin*, $C_6H_5NC_2H_5.NH_2$ (K. 230°, farblose Fl., beim Erwärmen braun werdend), mittels der berechneten Menge Bromäthyl. Derivate desselben: a. *Benzylidenäthylphenylhydrazin*, $C_6H_5.NC_2H_5.N:CH.C_6H_5$ (F. 49°, farblose Nadeln), mittels Benzaldehyd. b. *Diphenyläthylsulfosemicarbazid* (Sulfoharnstoff), $C_6H_5NC_2H_5.NH.CS.NHC_6H_5$ (F. 149°, farblose Kryst.), mittels Phenylsenföl. c. *Diäthylphenylazoniumchlorid*, $C_6H_5N(C_2H_5)_2Cl.NH_2$ (F. 197—198° unter Gasentwickelung, farblose Nadeln.) d. *Jodid*, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2JNH_2$ (F. 145° unter Gasentwickelung, weifses Krystallpulver), aus welchen beiden letzteren Verbb. das freie Hydroxyd nicht erhalten werden konnte, da sich dasselbe beim Eindampfen zers. e. *Monacetyl-α-äthylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_2H_5).NHC_2H_3O$ (F. 80°, Nadeln) mittels Essigsäureanhydrid. 2. *α-Isopropylphenylhydrazin*, $C_6H_5NC_3H_7.NH_2$ (K. 233° unter geringer Ammoniakentwickelung, 185° bei 172 mm Druck, farbloses, leicht an der Luft sich bräunendes Öl), aus Isopropylbromid und Natriumphenylhydrazin. Derivate desselben: a. Hydrochlorat, $C_6H_5.C_3H_7.N_2H_2Cl$ (F. 135°. b. *Monacetylverbindung* (F. 101,5°, Nadeln.) c. *Sulfoharnstoff* (F. 116°, monosymmetrische meſsbare Kryst. d. *Diisopropyldiphenyltetrazon*, $C_6H_5.C_3H_7N—N=N—N—C_3H_7.C_6H_5$ (F. 79°, doppelt brechende, oktaedrische Kryst.), mittels Quecksilberoxyd. 3. *α-Isobutylphenylhydrazin*

$C_6H_5.NC_6H_5.NH_2$ (K. 240—245° unter geringer Ammoniakentw., 193—195° bei 179 mm, schwach gelbes Öl.) Derivate desselben sind: a. *Monacetylverbindung* (F. 113—114°, Schuppen.) b. *Sulfoharnstoff* (F. 140°, weiße Kryst.). c. *Tetrazon* (F. 106—107°, gelbe Blättchen oder Nadeln.) 4. *α-Isoamylphenylhydrazin*, $C_6H_5.NC_5H_{11}.NH_2$ (K. 260° ohne merkliche Zers., 210° bei 157 mm, schwach gelb gefärbtes Öl.) Derivate desselben: a. *Monacetylverbindung* (F. 125°, glänzende Schuppen.) b. *Sulfoharnstoff* (F. 160°, gelbe Nadeln). c. *Tetrazon* (F. 86,5°, schwach gelbe Kryst.). 5. *α-Benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5.NC_7H_7—NH_2$ (F. 26°, farblose Nadeln), mittels Benzylchlorid in heftiger Rk. Derivv. desselben: a. *Hydrochlorat* (F. 167°, farblose Nadeln). b. *Monacetylverbindung* (F. 121°, weiße, krystallinische Schuppen). c. *Benzylidenverbindung*, $C_6H_5.NC_7H_7.N:CHC_6H_5$ (F. 111°, seideglänzende Nadeln). Diese Verb. und die entsprechende des α-Äthylphenylhydrazins (s. o.) sind die einzigen krystallisierenden Kondensationsprodd. des Benzaldehyds mit oben beschriebenen Basen. d. *Sulfoharnstoff* (F. 150°, monosymmetrische, meßbare, farblose Krystalle). e. *Tetrazon* (F. 109°, farblose Nadeln). f. *Dibenzylphenylazoniumchlorid*, $C_6H_5(C_7H_7)_2NCl.NH_2$ (F. 153—154°, weiße Nadeln), Benzylchloridadditionsprod. — Die Kondensationsprodd. von Phenylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen können folgende Formeln haben: R.NH—N=C= oder R.N—NH. Da nun nach Vf. durch Ersatz des im Benzyliden-

phenylhydrazin noch am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatomes durch Benzyl ein Körper erhalten wird, der mit dem aus α-Benzylphenylhydrazin und Benzaldehyd gewonnenen identisch ist, so ist hinsichtlich der Kondensationsprodd. der Aldehyde der Beweis für die erstere Formel geliefert und diese auch für die Acetonkondensationsprodd. sehr wahrscheinlich. Schließlich wies Vf. noch nach, daß in den unsymmetrischen Hydrazinen die Wasserstoffatome der Amidogruppe nicht mehr durch Alkalimetalle ersetzt werden, und daß mittels Kalium die sekundären, unsymmetrischen Hydrazine direkt in primäre übergeführt werden können. (A. **252**. 270 bis 290. 1/7. [29/12. 88.] Aachen. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

A. **Michaelis**, *Über Synthesen mittels Natriumphenylhydrazins.* 1. Abhandlung. Franz **Schmidt**, *Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden auf Natriumphenylhydrazin.* Entgegen der glatten Einw. der Halogenderivate der Alkohole auf Natriumphenylhydrazin ist die der Säurechloride und Anhydride eine komplizierte, und konnte nur das Benzoyl in die α-Stellung eingeführt werden, während sonst neben etwa gebildeten und nicht isolierbaren α-Derivaten die β- und αβ-Verbb. entstehen. So liefert Essigsäureanhydrid unter heftiger Rk. mit Natriumphenylhydrazin das β-Acetylphenylhydrazin wahrscheinlich nach folgenden Rkk.:

I. $C_6H_5NNa.NH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5NNa.NHCOCH_3 + CH_3.CO_2H$
II. $C_6H_5NNa.NH.COCH_3 + CH_3.CO_2H = C_6H_5NH.NH.COCH_3 + CH_3.CO_2Na$.

Acetylchlorid reagiert bei gewöhnlicher Temperatur, indem neben dem Chloride des Alkalimetalles das *β-Acetylphenylhydrazin* (schon von E. FISCHER dargestellt) und das *Diacetyl-* oder *αβ-Acetylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(COCH_3)NH(COCH_3)$ (F. 107 bis 108°, farblose Tafeln oder Nadeln) gebildet werden, welches letztere auch beim ganz kurzen Kochen von β-Acetylphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht. Ein Derivat des α-Acetylphenylhydrazins ist: *Acetylbenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_5N(COCH_3)N:CHC_6H_5$ (F. 122°, farblose Nadeln), aus Benzylidenphenylhydrazon mittels Essigsäureanhydrid. Weitere Verbb.: a. *Salzsaures Acetonphenylhydrazon*, $C_6H_5NH.N:C(CH_3)_2HCl$ (F. 142°, perlmutterglänzende Blättchen), aus Acetylchlorid und Acetonphenylhydrazon (äther. Lsg.) oder aus Acetonphenylhydrazon (alkoh. Lsg.) und einigen Tropfen konz. Salzsäure. Essigsäureanhydrid spaltet aus Acetonphenylhydrazon Aceton unter Bild. von ein- oder zweifach acetyliertem Phenyl-

hydrazin ab. b. *β-Butyrylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH.NHCOC_3H_7$ (F. 113—114°, weiße, perlmutterglänzende Schuppen), entsteht neben geringen Mengen der *α*-Verb. mittels n-Butyrylchlorid und Natriumphenylhydrazin. c. *Butyrylbenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_5N(COC_3H_7)N:CHC_6H_5$ (F. 113,5°, weiße Nadeln), aus Normalbuttersäureanhydrid und Benzylidenphenylhydrazon. d. *α-Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2$ (F. 70°, farblose Nadeln), erhalten neben der *β*- und *αβ*-Verb. bei langsamer Einw. und nicht zu hoher Temperatur von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin (unter trocknem Bzl.). Das *α*-Benzoylphenylhydrazin ist eine schwache Base, liefert wohl charakterisierte Salze, kondensiert sich leicht mit Ketonen und Aldehyden, reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme und zerfällt beim Erhitzen in Benzoësäure und Phenylhydrazin. (A. **252**. 300—17. 1/7. [29/12. 88.] Aachen, Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Ira Moore, *Über die Kondensationsprodukte aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen*. Anknüpfend an die Unters. von DAHM und GASIOROWSKI (B. **19**. 3057) hat Vf. aus gleichen Molekülen *o-Phenylendiamin* und *Carbodiphenylimid*, sowie *Carbodi-p-tolylimid*, die Verbb. *Di-phenylamidomethylen-o-phenylendiamin* (I) und *Di-p-tolylamidomethylen-o-phenylendiamin* (II) dargestellt.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}. \qquad C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}.$$

I II

Die Verbb. sind nach WIDMAN als Miazolderivate zu betrachten. (Ref.).

Di-phenylamido-methylen-o-phenylendiamin, Nadeln oder Täfelchen, F. 159—160°, ll. in w. Ä. u. A., $2C_{19}H_{18}N_4.3HCl$, Nadeln aus verd. HCl, ll. in W. u. A., wl. in k. konz. HCl, $4C_{19}H_{18}N_4.3H_2PtCl_6$, Nadeln aus A., ll. in A., $C_{19}H_{18}N_4.H_2SO_4$, Nadeln aus h. verd. H_2SO_4, kl. in k. W., wl. in h. W. u. in A., ll. in sd. Bzl und in A., Dibenzoat, $C_{19}H_{16}(C_7H_5O)_2N_4$, mit Benzoësäureanhydrid erhalten, Täfelchen aus A., F. 164—165°, wl. in k. Bzl., l. in A., ll. in h. Bzl. und h. A., kl. in Ä., PAe., Tetrabenzoat, $C_{19}H_{14}(C_7H_5O)_4N_4$, Krystalle aus Ä., F. 147—148°, ll. in k. u. h. Bzl. und A., wl. in k. Ä., ll. in Ä. *Ditolylamidomethylen-o-phenylendiamin*, F. 186—187°, Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Phenylverb., $2C_{21}H_{22}N_4.3HCl$, Nädelchen, l. in k. W., ll. in h. W., l. in k. A., kl. in Ä. und PAe. $4C_{21}H_{22}N_4.3H_2PtCl_4 + 8H_2O$, $C_{21}H_{22}N_4.H_2SO_4$, Nadeln aus h. W., ll. in h. W., wl. in k. W., ebenso in A., unl. in Ä. (B. **22**. 1635—43. 8/7. [20/6.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Cazeneuve, *Über die oxydierende Wirkung des Nitrosocamphers unter dem Einflusse des Lichtes*. Im trocknen Zustande giebt der Nitrosocampher hierbei salpetrige Säure, in wss. Lsg. entwickelt er N und oxydiert dabei gleichzeitig die Substanzen, mit denen er in Berührung ist, oder er erfährt für sich allein eine Art von Autooxydation ohne Entwickelung von CO_2 oder Oxyden des N. Wie lange auch die Exposition an das Licht dauert, so behält das Prod. immer 5% N (der Nitrosocampher enthält ursprünglich 7,73%). Gleichzeitig nimmt der Körper eine grünliche Farbe an und wird in der Kälte in A. ll. Beim Eindampfen erhält man eine Art Terebenten, wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Körper, das die Nitrosogruppe nicht mehr enthält. Der ganze Vorgang erfolgt übrigens sehr langsam. Dagegen entwickelt der Nitrosocampher in alkoh. Lsg. am Sonnenlichte rasch N, wobei sich Aldehyd und wahrscheinlich etwas Glykolsäure, aber keine Essigsäure bildet.

Eine wss. Lsg. von Mannit mit pulverförmigem Nitrosocampher vermischt und dem Lichte ausgesetzt, reduziert in einigen Stunden FEHLING'sche Lsg. und enthält Mannitose (keine Glykose) und wahrscheinlich Mannitsäure. Auch aus Glycerin entsteht unter denselben Verhältnissen eine Cu reduzierende Fl. Es bilden sich dabei die von GRIMAUX, FISCHER und TAFEL untersuchten Aldehyde.

Nitrosocampher in Kontakt mit einer wss. Lsg. von Oxalsäure oder Ameisensäure entwickelt fortwährend N und CO_2. (Cr. **109**. 185—87. [29/7.*].) SACHSSE.

A. Haller, *Über den Einfluſs der Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen der Isocamphole.* Man weiſs, daſs der Rechtscampher durch Hydrogenation ein Gemenge von Rechtsborneol und unbeständigem Linksborneol giebt, während man mit dem Linkscampher unter denselben Bedingungen Linksborneol und unbeständiges Rechtsborneol erhält. Vf. hat gezeigt, daſs unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln bei dieser Reduktion direkt inaktive Camphole erhalten werden können, endlich hat MONTGOLFIER dargethan, daſs die unbeständigen Camphole durch Oxydation die Campher regenerieren, welche zu ihrer Darstellung gedient haben. So werden die unbeständigen Rechts- und Linkscamphole ersterer in Links-, der zweite in Rechtscampher umgewandelt. Zur Abkürzung sollen diese unbeständigen Camphole als Isocamphole oder β-Camphole, durch α die beständigen Camphole bezeichnet werden.

Linksisocamphol nach den Vorschriften von MONTGOLFIER bereitet, sieht ganz wie gewöhnliches Camphol aus, ist indes in allen Lösungsmitteln löslicher als sein Isomeres. Sein F. läſst sich in offenen Kapillarröhren nicht bestimmen, weil die Substanz vor dem Schm. sich verflüchtigt, im geschlossenen Rohre liegt derselbe bei 212°. Die Krystallform des Linksisocamphols ist von der der α-Verb. abweichend. Namentlich ist aber das Rotationsvermögen verschieden. Während das des α-Camphols in allen Lösungsmitteln dasselbe bleibt, schwankt das des Linksisocamphols nach der Natur der Lösungsmittel. Das Rotationsvermögen wurde in allen Fällen unter denselben Bedingungen von Temperatur u. Konzentration bestimmt, nur bei der Lsg. des Links-α-camphols in Petroleum muſste abgewichen werden, da dasselbe die gewöhnlich angewandte Menge von 1 Mol. pro Liter nicht aufnimmt, wofür also ½ Mol. genommen wurde; trotzdem sind die Resultate dieselben:

	Absoluter A.	Petroleum	Toluol
Links-α-camphol	—38,52°	—38,52°	—38,20°
Links-β-camphol	—33,11°	—26,62°	—20,99°.

Das angewandte Isocamphol war ohne Zweifel noch nicht ganz rein, und Vf. nimmt mit MONTGOLFIER an, daſs sein Rotationsvermögen zwischen 37—38° liegt, wie das des α-Camphols. Das Rotationsvermögen der aus gleichen Teilen Rechts-α-camphol und Links-β-camphol hergestellten inaktiven Verb. war: in A. 0°, in Petroleum +3,82° und in Toluol +7,01°. Hervorzuheben ist, daſs die Zahlen 3,82 und 7,01 keineswegs die Differenzen 38,52—26,62 = 11,9 oder 38,20—20,99 = 17,21 darstellen, sondern geringer sind.

Rechts-β-isocamphol. Vf. hat auch hier mit keinem reinen Prod. gearbeitet, sondern mit einem, in welchem sich das Links-α-camphol in geringem Überschusse fand. Die α_D dieses Gemenges waren: in A. —1,3°, in Petroleum —5,19°, in Toluol —6,49°.

Aus diesen Unterss. folgert Vf., daſs die modifizierende Einw. der Lösungsmittel, in einem Falle bei einem bestimmten Körper Null sein kann, während sie bei seinem Isomeren wahrnehmbar ist (es wird hierbei alles von der Orientierung der dissymmetrischen Gruppe des Moleküls abhängen), u. zweitens, daſs diese modifizierende Einw. im Falle von inaktiven, aus aktiven links- und rechtsdrehenden Verbb. bestehenden Körpern, über die Zus. dieser inaktiven Körper uns belehren kann. Man würde z. B. nicht zwischen einer inaktiven, aus gleichen Teilen Rechts-α-camphol und Links-α-camphol bestehenden Verb. und einer anderen aus einem α-Camphol und einem Isocamphol bestehenden Verb. unterscheiden können. Erstere wird in allen Lösungsmitteln inaktiv bleiben, während letztere, inaktiv in alkoh. Lsg., in Toluol oder Petroleum sich aktiv zeigen wird. (Cr. **109**. 187—90. [29/7.*].) SACHSSE.

R. W. Sindall, *β-Bromnaphtalinsulfosäure.* W. HOULDING hat (**89.** I. 794) gezeigt, daſs die beiden, bei Sulfonierung von β-Chlornaphtalin erhaltenen Säuren den β-Naphtylaminsulfosäuren der Badischen und der BRÖNNER'schen Modifikation entsprechen, und daſs die aus der BRÖNNER'schen β-Amidosäure gewonnene Bromsäure identisch ist mit dem Nebenprod. der Sulfonierung von β-Bromnaphtalin. Um die Natur des Hauptprod. der Sulfonierung festzustellen, bereitete Vf. die isomeren Säuren aus den drei Isomeren von BRÖNNER's β-Amidosäure.

Aus der badischen β-Amidosäure ist die 2,1-Bromnaphtalin-α-säure von FORSLING (**89.** I. 519) dargestellt, aber nicht genügend beschrieben worden. Vf. fand bei Darst. nach dem GRIESS-SANDMEYER'schen Verfahren, wie vorauszusehen, daſs die Säure identisch mit dem Hauptprod. der Sulfonierung von β-Bromnaphtalin ist (vgl. ARMSTRONG und WYNNE **87.** 354). Das Sulfochlorid hat F. 147°, das Sulfobromid 151°, das Sulfoamid 209°. Aus der DAHL'schen β-Amidosäure wurde die 2,4-β-Bromnaphtalin-α-sulfosäure gewonnen. Das Sulfochlorid krystallisiert aus PAe. in Aggregaten von kleinen, bei 77° schm. Säulen; das Sulfonamid hat F. 217°. Aus der δ-Amidosäure hat Vf. die schon von HOULDING (**89.** I. 794) dargestellte 2,2'-β-Bromnaphtalin-β-sulfosäure gewonnen. Das Sulfonchlorid krystallisiert aus Bzl. in derben, schiefen, bei 100° schm. Säulen. Das Sulfoamid hat F. 218°.

Werden die Sulfochloride der vier β-Bromsäuren mit PCl_5 destilliert, so besteht das Prod. hauptsächlich aus dem entsprechenden Dichlornaphtalin, indem sowohl das Brom als die Gruppe SO_2Cl durch Chlor ersetzt werden. HOULDING hat irrtümlich das bei 137° schm. Destillationsprod. für 2,3'-Chlorbromnaphtalin gehalten. (LCbl. [20/6.*]; ChN. **60.** 57—58. 2/8.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong und **W. P. Wynne**, *Isomere Umwandlung in der Naphtalinreihe.* V. *β-Jodnaphtalinsulfosäure* (vgl. **88.** 284 und 285). In Fortführung der Verss. von HOULDING (**89.** I. 794) untersuchten Vff. die Jodnaphtalinsulfosäuren. Die von HOULDING dargestellte 2,2'-β-Jodnaphtalin-β-sulfosäure ist mit keinem der Sulfonierungsprodd. von β-Jodnaphtalin identisch. Sein Sulfochlorid hat F. 100°, das Sulfonamid 210°. Aus der badischen Modifikation der β-Naphtylaminsulfosäure bereiteten Vff. die 2,1'-β-Jodnaphtalin-α-sulfosäure; sie ist identisch mit dem Hauptprod. der Sulfonierung von β-Jodnaphtalin; F. des Sulfochlorides ist aber nicht 176°, sondern 164—165°, des Sulfonamides 240°. Die aus der DAHL'schen Modifikation dargestellte 2,4'-β-Jodnaphtalin-α-sulfosäure ist identisch mit dem Nebenprod. der Sulfonierung von β-Jodnaphtalin durch SO_2HCl. Das Sulfochlorid hat F. 92,5°, das Sulfonamid 213°.

Während also die Hauptprodd. der Sulfonierung des β-Chlor-, Brom- und Jodnaphtalins die 2,1'-α-Sulfosäuren sind, ist das Nebenprod. der Sulfonierung des β-Jodnaphtalins verschieden von dem der Sulfonierung von β-Chlor- und Bromnaphtalin; die letzteren liefern 2,3'-β-Sulfosäuren. Die erstere liefert eine α-Sulfosäure. Vff. nehmen an, daſs bei der Sulfonierung der drei β-Halogennaphtaline ursprünglich die 2,1'- und die 2,4'-Sulfosäuren gebildet werden, und daſs die letztere bei dem Chlor- und Bromnaphtalin sofort in die 2,3'-Modifikation sich umlagert, während sie bei dem Jodderivat bestehen bleibt. Eine solche Umlagerung wird durch viele Analogien wahrscheinlich gemacht. So wird bei Sulfonierung von 1,4-Dichlornaphtalin eine verschiedenkernige Dichlor-β-sulfosäure als einziges Prod. erhalten; aber es ist sehr wahrscheinlich, daſs das wirkliche Sulfonierungsprod. eine α-Säure ist, und daſs eine plötzliche und vollständige Umwandlung stattfindet. Ferner liefert 1,3-Dichlornaphtalin nur eine α-Sulfosäure; 1,2-Dichlornaphtalin aber liefert ein Gemisch aus 1,2,4-Sulfosäure und 1,2,3'-β-Sulfosäure. Daſs die letztere aber durch isomere Umwandlung aus der ersteren hervorgegangen ist, haben Vff. durch die Beobachtung bewiesen, daſs, wenn das gemischte Prod. der Sulfonierung zehn Stunden auf 150—160° erhitzt wird, die α-Sulfosäure vollständig verschwindet, und nur β-Säure vorhanden ist.

Schon vorher (**88**. 285) haben Vff. gezeigt, daſs 2,1'-β-Chlornaphtalin in die 2,3'-Säure übergeht, wenn sie auf 150° erhitzt wird. Ebenso geht auch die 2,1'-Jodsäure in 2,3'-Säure über. Wenn man das Prod. der Sulfonierung von β-Jodnaphtalin, welches aus einem Gemische von α-Säure besteht, 5 Stdn. auf 150° erhitzt, so erhält man fast ausschlieſslich 2,3'-Jodsäure, identisch mit der aus der BRÖNNER'schen Modifikation erhaltenen Säure. Es wird dadurch bewiesen, daſs nicht nur die 2,1'-, sondern auch die 2,4'-Säure durch isomere Umwandlung in die symmetrische $\beta\beta$-2,3'-Säure übergeht. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 58. 2/8.) BODLÄNDER.

W. M. Heller, *Die Bildung von Sulfonen bei der Sulfonierung von Naphtalinderivaten mittels Chlorsulfosäure.* Wird Naphtalin und seine Monohalogenderivate mittels SO_3HCl sulfoniert, so entsteht eine wechselnde, aber immer kleine Menge von Sulfochlorid, offenbar infolge einer Nebenrk. durch Einw. von SO_3HCl auf die erst gebildete Sulfosäure. Wird dagegen ein Molekül 1,4-Chlorbromnaphtalin in CS_2 gelöst mit einem Molekül SO_3HCl behandelt, so wird das gesamte Naphtalin angegriffen; es entsteht aber nur eine kleine Menge Sulfosäure und als Hauptprod. das Sulfon $(C_{10}H_5ClBr)_2SO_2$. Sulfochlorid wird nicht gebildet. Ähnlich verhalten sich das entsprechende β-Dichlor- und β-Dibromnaphtalin. Es ist F. des Dichlorsulfons 216°, des aus der entsprechenden Sulfosäure erhaltenen Sulfochlorids 133°. F. des Chlorbromnaphtalins ist 224°, des Dibromsulfons 236°, des entsprechenden Sulfochlorids 119°. Die Sulfone sind fast unl. in Bzl. und können aus Xylol krystallisiert erhalten werden.

Bei Sulfonierung von γ-Dichlornaphtalin, F. 107°, entsteht eine kleine Menge einer bei 265° schm. Verb., welche wahrscheinlich ebenfalls ein Sulfon ist. Das entsprechende Chlorbromnaphtalin scheint indes nur eine Sulfosäure zu geben; das aus dieser erhaltene Sulfochlorid hat F. 155°. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 58—59. 2/8.) BODLÄNDER.

T. Evan und **J. B. Cohen**, *Über die Oxydationsprodukte von Acenaphten.* Vff. versuchten Oxydationsprodd. zu erhalten, die zwischen Acenaphten und Naphtalinsäure liegen. Wurde Dibromacenaphtenbromid mit PbO und W. behandelt, so entstand eine gelbe krystallinische bei 126—129° schm. Verb. der Formel $C_{12}H_4O_2Br_2$. Bei Umwandlung von Acenaphtylendibromid in das Acetat und Vers. desselben durch Kali entsteht Acenaphtylenglykolmonoacetat, F. 122—122,5° von der Zus. $C_{10}H_6<\begin{matrix}CHOH\\CHOC_2H_3O\end{matrix}$. Wird dieser Körper mit einem Überschuſs von Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht das bei 130° schm. Diacetat. Wird das Monoacetat mit einer h. alkoh. Kalilsg. behandelt, so bildet sich das Acenaphtylenglykol F. 204—205°. Wird das Dibromid mit Silberbenzoat versetzt, so entsteht das Monobenzoat, F. 189 bis 190°. Durch Einw. von Natriumalkoholat auf das Glykol entsteht Acenaphtenketon $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}$; kleine gelbe bei 119—119,5° schm. Nadeln. Die Alkyläther des Glykols konnten durch die üblichen Rkk. nicht erhalten werden; denn bei Behandlung von Acenaphtylenbromid mit Natriumäthylat in alkoh. Lsg. entsteht Acenaphten, und bei Behandlung mit wasserfreien Natriumäthylat in einer Lsg. in Bzl. entsteht Acenaphtylen.

Durch Einw. von in CS_2 gelöstem Brom auf Acenaphtylenbromid entstehen Tetra- und Tribromacenaphten; ersteres bei 161—162°, letzteres bei 88—90° schm. Chromoxychlorid bildet mit Acenaphten in einer Lsg. in CS_2 ein Additionsprod., es gelang aber nicht, das Diketon zu erhalten. Bei Destillation des Bariumsalzes der Naphtalinsäure mit den Kalksalzen von Fettsäuren wurden krystallinische Verbb. hergestellt, welche wahrscheinlich aus Aldehyd- und Ketonderivaten der Naphtalinsäure bestehen. Mit den Säurechloriden reagiert Acenaphten in Ggw. von Alumi-

niumchlorid unter Bildung von Ketonen. Durch Einw. von PCl_5 auf Naphtalimid wurde eine krystallinische Verb. erhalten; die nähere Unters. dieser Körper wird fortgesetzt. (LChS. [20/6.*]; JCh. **55**. 578—83; ChN. **60**. 59. 2/8.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Notiz über die Hydratation von Cyaniden.* Wird β-Cyannaphtalin in rauchender H_2SO_4 gel., und wird die Lsg. vorsichtig in W. gegossen, so geht sie vollständig in β-Naphtoëamid über. Diese Thatsache liefert zusammen mit der Beobachtung von PERCIVAL, daſs Trichloracetonitril mit SO_3 eine Verb. eingeht, die bei Behandlung mit W. in Trichloracetamid übergeht, einen Beweis dafür, daſs diejenigen Körper, welche Hydratation und Hydrolyse bewirken, diese Wirkung ausüben, indem sie Verbb. eingehen, die direkt von W. angegriffen werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daſs die Nichtumwandlung des Pentamethylbenzonitrils in die entsprechende Säure, auf welche HOFMANN die Aufmerksamkeit gelenkt hat, erklärt werden kann durch die Unfähigkeit des Cyanids, mit den angewandten hydratisierenden Agenzien Verbb. einzugehen. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 59. 2/8.) BODLÄNDER.

O. Döbner und **P. Kuntze**, *Berichtigung über αα′-Diphenylpyridin.* In der Abhandlung der Vff. (**89**. I. 104) wurde ein αα′-Diphenylpyridin, $(C_6H_5)_2C_5H_2N$, beschrieben, welches aus der durch Oxydation der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure erhaltenen αα′-Diphenylpyridintricarbonsäure erhalten worden war. Dieses Diphenylpyridin krystallisiert in völlig reinem Zustande in seideglänzenden Nadeln und schm. in Übereinstimmung mit den früheren Angaben von PAAL und STRASSER (B. **20**. 2764) bei 81°, wodurch die Identität beider Substanzen erwiesen ist. (A. **252**. 349 bis 350. 1/7. Halle. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hermann Alt, *Zur Kenntnis des Chinolins.* Bei der Reduktion der o-Bromchinolinanacarbonsäure mit Zinn und Salzsäure wird sowohl das Bromatom eliminiert, als auch Wasserstoff im Pyridinringe angelagert, indem die Tetrahydrochinolinanacarbonsäure (**87**. 798, LELLMANN und ALT) entsteht. Um nun zu erfahren, wie man aus im Benzolkerne halogenisierten Chinolinabkömmlingen zu tetrahydrierten Chinolinen gelangt, ohne daſs hierbei das Halogen entfernt wird, unterwarf Vf. das nach der SKRAUP'schen Chinolinsynthese aus m-Brom-o-toluidin, $C_6H_3BrCH_3NH_2$ (F. 59,5°, farblose Kryst.), Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure erhaltene p-Brom-o-toluchinolin, $C_{10}H_8BrN$ (F. 59°, K. 289—290°, weiſse Nadeln), auf verschiedene Weise der Reduktion und fand, daſs beim Erwärmen desselben mit Zinn und Salzsäure das gesuchte *Tetrahydro-p-brom-o-toluchinolin*, $C_{10}H_{12}BrN$, entsteht, von welchem Vf. u. a. folgende Derivate beschreibt: a. *Nitrosoverbindung*, $C_{10}H_{11}BrN_2O$ (F. 112°, goldgelbe Nadeln, LIEBERMANN'sche Rk.). b. Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}BrN.HCl$ (F. 225° unter Zers.). Für das p-Brom-o-toluchinolin ist also obige Frage gelöst, und werden die Verss. auf ähnliche Chinolinabkömmlingen ausgedehnt werden. Zu bemerken ist noch, daſs Vf. zur Gewinnung des m-Brom-o-toluidins zunächst das o-*Acettoluid*, $C_6H_4CH_3NHCOCH_3$ (F. 110°, Nadeln), durch Kochen des o-Toluidins mit Eisessig herstellte und dieses dann in essigsaurer Lsg. bromierte. Aus dem so erhaltenen m-Brom-o-acettoluid (F. 156—157°) wird die Base selbst leicht durch Verseifen erhalten. Geschieht das Bromieren in reiner Eisessiglsg., so krystallisiert direkt das m-Brom-o-toluidin aus, so daſs in einer Operation Brom eingeführt und zugleich die Acetylgruppe durch den in Lsg. gehenden Bromwasserstoff abgespalten wird. (A. **252**. 318—30. 1/7. [23/3.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Amann, *Leptotrichumsäure.* Vf. fand diese Säure zu 13% in den Blättern von Leptotrichum glaucescens. Dieselbe ist in Ä., Chlf. und h. A. ll. und daraus in prismatischen Nadeln krystallisierbar. Die Säure, welche in konz. äth. Lsg. sauer reagiert, wird von starker Schwefel- und Salzsäure wenig, von Ätzalkalien in der Kälte gar nicht angegriffen. Eine Elementaranalyse ist bis jetzt noch nicht angestellt. (ApZ. **4**. 763. 20/7.) SACHSSE.

Technische Chemie.

V. B. Lewes, *Über die Bildung von Kesselstein in Schiffskesseln.* Die hauptsächlichsten Bestandteile des in Schiffsdampfkesseln sich absetzenden Kesselsteines sind Calciumsulfat, -carbonat und Magnesiumoxydhydrat, dessen Bildungsweisen Vf. bespricht. Bei der Konzentration des Seewassers wird zuerst besonders Magnesiaumcarbonat, dann Spuren desselben, gemischt mit Calciumcarbonat, und endlich Calciumsulfat niedergeschlagen. (ChN. **59**. 222. 10/5.) FRIEDHEIM.

G. Lunge, *Vorschläge zu einer Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation.* Sowohl aus den früheren Verss. des Vf.'s, wie aus denen von SCHERTEL (**89**. I. 406) und SOREL (vgl. **89**. II. 103) geht hervor, dafs die Berührung des von einem Nebel von Flüssigkeitströpfchen durchdrungenen Gasgemenges mit festen Flächen für den Fortgang des Schwefelsäurebildungsprozesses sehr wesentlich ist. Die Vorschläge von SCHERTEL und SOREL zur praktischen Verwertung der aus ihren Verss. sich ergebenden Schlüsse sind wenig durchgreifend und nicht im einzelnen ausgebildet. Das System von THYSS, in denen die heifsen Gase einen zickzackförmigen Weg durcheng bei einander stehende Bleiplatten zu machen gezwungen sind, hat sich, weil die Gase an den Bleiplatten nicht gekühlt werden, und diese zu schnell abnützen, nicht bewährt. Dem Vf. ist gemeinsam mit LUDWIG ROHRMANN eine Konstruktion von Plattentürmen patentiert worden, welche den Vorteil hat, dafs das Material — gebrannter Thon — der Abnutzung gar nicht unterworfen ist, und bei welcher die Gasdichtheit durch einen Bleimantel bewirkt wird. Die Plattentürme bestehen aus einer Reihe von Thonplatten, deren jede mit 5—10 mm weiten Löchern versehen ist. Durch ein auf der Oberfläche der Platten angebrachtes Netzwerk wird die von oben herabrieselnde Fl. eine Zeit lang auf der Oberfläche der Platten zurückgehalten, fliefst dann durch die Löcher, durch welche der Gasstrom von unten hinaufsteigt auf die nächste Platte u. s. f. Auf diese Weise wird eine innige Vermischung der Gase und Fl. bewirkt; der Turm wird von oben mit W. oder verd. Schwefelsäure gespeist; die Reaktionswärme bewirkt Verdampfung des W., wodurch einerseits Abkühlung erzielt wird, andererseits der für den Prozefs notwendige Wasserdampf kostenlos hergestellt wird. Die Türme eignen sich zum Ersatz der GAY-LUSSAC-Türme u. können auch die Bleikammern gröfstenteils ersetzen. Vor den Kokstürmen haben die Plattentürme den Vorzug, dafs die Berührung von Gas und Fl. bei gleichem Kubikinhalt des Apparates viel wirksamer durchgeführt wird, und dafs die Turmplatten nicht die reduzierende Wirkung auf die Nitrose ausüben, die Vf. für Koks nachgewiesen hat. Den Hauptwert haben die Türme für die Verringerung des Kammerraumes. Bei bestehenden Anlagen empfiehlt Vf. die Anbringung von Plattentürmen statt der gewöhnlichen Verbindungsröhren zwischen je zwei Kammern. Dabei würde eine erheblich vergröfserte Produktion ermöglicht werden. Noch mehr werden sich voraussichtlich die Türme bei Neuanlagen vorteilhaft bewähren. Man bringt dann nach dem Gloverturm eine kleine Kammer von 5×5 oder 6×6 m Querschnitt und 10—15 m Länge an, dahinter ein oder mehrere Plattentürme, dann wieder eine kleine Kammer, wieder ein Turm, eine Endkammer zum Trocknen der Gase und schliefslich einen als GAY-LUSSAC-Turm dienenden Plattenturm. Die Kammern können kleiner bemessen werden, als wie bisher, weil des Vf.'s Verss. (**84**. 232 und **85**. 890) gezeigt haben, dafs die Kurve der Schwefelsäurebildung in dem vorderen Teil jeder Kammer sehr steil ist, im hinteren flach verläuft. Vielleicht wird es möglich sein, die Kammern ganz durch die Plattentürme zu ersetzen. Jeder Plattenturm besteht aus einem Bleicylinder von 0,9—1 m Durchmesser, der mit 25—40 über einander befindlichen Thonplatten beschickt ist. (ZAng. 1889. 385—90.) BODLÄNDER.

F. Fouqué, *Über einen Ausfluſs von geschmolzenem Glase bei dem zufälligen Bruch eines Glasofens.* Der Ofen, dessen Bassin 24 m Länge, 6 m Breite u. 1,20 m Höhe hatte, enthielt ungefähr 400000 kg geschmolzenes Glas, dessen Temperatur nach verschiedenen Messungen 2000—2100 oder 1600—1800° sein muſste. Die Wandung erhielt durch einen Zufall ein Loch, aus welchem sich der Glasfluſs in Form eines etwa 2 cm dicken Strahls ergoſs. Da dieser Abfluſs sich nicht stillen lieſs, machte man an einer anderen Seite des Ofens künstlich ein Loch, um wenigstens den Abfluſs des Glases nach einer für die ganze Fabrik ungefährlichen Richtung zu lenken. Zu diesem Zwecke hatte man vorher aus feuerfesten Ziegeln und Sand eine Art von Rinne hergestellt, in welcher das Glas abfloſs. Wie bei einem Lavastrome erstarrte das Glas an seiner Oberfläche und bildete eine Scheide oder einen Mantel, in welchem die geschmolzene M. weiter floſs, so daſs man das Fortschreiten nur am Endpunkte des Flusses in dem Hofe der Fabrik 25 m von dem Ofen merkte. Ein Durchschnitt durch diesen Glasstrom nach dem Erkalten zeigte einen glasigen Kern von 0,3 m Durchmesser und die krystallinische, 0,1 m starke Schale. Dieser entglaste Teil zeigte sich u. Mikr. zusammengesetzt aus schönen Sphärolithen von Wollastonit, eingebettet in eine glasige M. Der Glasfluſs unterscheidet sich wesentlich von den vulkanischen Lavaströmen durch die Abwesenheit von Blasen in der Nähe der Oberfläche und durch seine Struktur. Er zeigt das Maximum der Krystallisation nicht wie die Lavaströme in seiner zentralen Partie, sondern an den Rändern. Man bemerkt keine Spur von Fluidalstruktur. Die Sphärolithen zeigen, daſs die Krystallisation sehr ruhig stattgefunden hat. (Cr. **109**. 5—8. [1/7.*].) Sachsse.

Richard Zsigmondy, *Die Löslichkeit der Sulfide im Glase.* (*Neue Farben.*) Das vom Vf. durch Lösen von Schwefelkadmium in Glas hergestellte gelbe Glas (vgl. **88**. 154) wird jetzt in gröſserem Maſsstabe dargestellt und findet für eine Reihe von Luxusgegenständen Verwendung. Auch andere Sulfide der Schwermetalle können sich in der Glasmasse lösen und erteilen dabei den Gläsern neue Färbungen. Um die Oxydation der Sulfide während des Schmelzens zu verhindern, muſs etwas Schwefelnatrium zugefügt werden, ferner muſs das Abkühlen sehr langsam erfolgen, weil sonst die Sulfide ausfallen und die M. trübe machen. Durch das Bestreben der Sulfide, aus der Lsg. in Glas auszufallen, wird zuweilen ein Zersplittern der Glasmasse nach dem Erkalten bewirkt. Manche Gläser, in denen ein Metallsulfid gelöst ist, werden bei zweiter Anwärmung durch Ausscheidung der Sulfide trübe. Für die Verss. wurden angewandt die Sulfide von Uran, Molybdän, Antimon, Kupfer, Blei, Silber und Nickel. Die Farben und die Klarheit des Glases sind in hohem Grade mit den veränderten Bedingungen der Temperatur variabel. Vf. fordert zu einem eingehenden Studium der hierher gehörigen Erscheinungen auf und macht zugleich auf die an sich interessante Thatsache aufmerksam, daſs im Glase ein Mittel gefunden ist, in dem sich die Schwermetalle unverändert lösen. (D. **273**. 29—37. München.) Bodländer.

J. V. Esop, *Darstellung von Schwefelnatrium.* Vf. bespricht die Darst. von Schwefelnatrium aus rohem Natriumsulfat durch Reduktion mit Kohle. (Z. ang. 1889. 284—86. 15/5.) Friedheim.

Kienlen, *Fabrikation alkalischer Chromate.* Vf. beschreibt zwei Verfahren, welche man auf die Chromeisensteine von Neu-Caledonien anwendet. Man schm. den Chromeisenstein mit alkal. Carbonaten und Ätzkalk in einem Reverberierofen mit gedrückter (surbaissée) Sole. Das Brennen dauert 10 Stunden. Man laugt die Schmelze mit einer Lsg. von Natriumsulfat aus u. behandelt die Lsg. mit Schwefelsäure. Es bilden sich Natriumchromat und Sulfat, die man durch Krystallisation trennt. Bei einem zweiten Verfahren ersetzt man die Carbonate durch Sulfate und erhitzt den Chromeisenstein mit einem Gemenge von diesen und von Carbonaten.

Die Lsg. des neutralen Chromats wird mit einem Strome gasförmiger HCl behandelt, das Chlornatrium fällt aus, und man verdampft die Lsgg. Man kann auch die Mineralsäure durch CO_2 ersetzen. (BPar. [3.] **2**. 1. [7/6.*] 5/7.) SACHSSE.

A. Ledebur, *Die Anwendung der Thermochemie auf metallurgische Reaktionen.* Auf der Versammlung des Iron and Steel Institute hatte A. POURCEL verschiedene hüttenmännische Prozesse vom thermochemischen Standpunkt betrachtet und Folgerungen über die chemischen Vorgänge dabei aus den thermochemischen Daten gezogen. Insbesondere hatte POURCEL die Verbrennung des Eisen- u. Mangansilicids, des Eisen- und Mangancarbids, des Eisensulfids und des Eisenphosphids in Betracht gezogen. Vf. unterzieht die auf ziemlich willkürlichen Annahmen beruhenden Schlüsse von POURCEL einer eingehenden Kritik u. weist insbesondere nach, daſs das thermochemische Gesetz, nach welchem das Vereinigungsbestreben der Körper von den stattfindenden Wärmetönungen abhängig ist, in den feuerflüssigen Lsgg. nicht immer ohne weiteres seine Bestätigung findet. Ehe es möglich sein wird, die Zerlegungs- und Verbindungswärme der Silicide und Silikate, der Phosphide und Phosphate etc. gebührend zu berücksichtigen, muſs genau festgestellt werden, in welcher Form die betreffenden Körper vor und nach der Verbrennung im Eisen und in den Schlacken anwesend sind. (St. **9**. 712—17. Freiberg i. S.) BODLÄNDER.

Rudolf Busek, *Bemerkungen über Ferrochrom und Chromstahl.* Die Herstellung von Chromlegierungen hatte bisher Schwierigkeiten in der Eigenschaft der Chromerze, schwer reduziert zu werden. Durch Vermischen des feingepulverten Chromerzes mit ebenfalls feingepulverter Bessemerschlacke und mit Teer in solchem Verhältnis, daſs der Kohlenstoff des letzteren zur Reduktion des Erzes ausreicht, kann man Briquetts herstellen, die in der reduzierenden Flamme des Hochofens leicht Legierungen geben. Die sauren Bessemerschlacken sind ein wirksames Lösungsmittel für die fast unschmelzbaren alkal. Erden des Chromerzes, und der Mangangehalt der Bessemerschlacken der ev. durch Zusatz von Mangan erhöht werden muſs, bewirkt, daſs die entstehende Manganchromeisenlegierung leicht flüssig wird. Man stellt jetzt Ferrochrom mit 20 bis über 75% Chrom dar und benutzt ihn zur Herstellung von Chromstahl. Chromstahl besitzt die Widerstandsfähigkeit eines harten Stahls, ohne die Brüchigkeit zu haben, welche ein Stahl derselben Widerstandsfähigkeit zeigt, der dieselbe nur dem Kohlenstoffgehalt verdankt. Ein Zusatz von Chrom allein verleiht dem Stahle nicht die Fähigkeit, Härtung anzunehmen, aber ein gekohlter Chromstahl läſst sich besser härten und wird viel härter, als ein chromfreier Stahl von gleichem Kohlenstoffgehalt. Chromstahl erstarrt viel rascher, als gewöhnlicher Stahl, u. schon 0,5% Chrom haben einen merklichen Einfluſs auf den F. Chromstahl ist gegen Stoſs u. Schlag empfindlicher, als gegen gleichförmige Inanspruchnahme. Zum Schluſs teilt Vf. Resultate von Festigkeitsproben mit dem Chromstahl mit. (St. **9**. 727—29. Wien.) BODLÄNDER.

J. Holms Pollok, *Schwer zu verhüttende Golderze.* Mit diesem Namen (refractory gold ores) werden diejenigen Erze bezeichnet, in denen das Gold nicht in mehr oder minder groſsen Blättchen im Quarz verteilt ist, sondern in denen es entweder als Sulfid oder als Metall wie in einer Legierung im Pyrit, Arsenkies oder ähnlichen fein verteilt ist. Auch solchen Erzen läſst sich das Gold auch nicht, nach dem sie geröstet sind, durch Schlemmung auswaschen, weil das Gold in einem zu fein verteilten Zustande darin enthalten ist. Man entfernt aus solchen Erzen durch Zerkleinern und Schlemmen den gröſsten Teil des metallfreien Gesteins, röstet das auf diese Weise gleichsam konz. Erz zur Verbrennung des Schwefels, vermischt es mit Chlorkalk in cylindrischen Gefäſsen, die man dann mit W. anfüllt und einem gewissen Druck aussetzt. Dabei geht das Gold als Chlorid in Lsg. und wird aus derselben durch schwefelsaures Eisenoxydul ausgefällt. (JSI. **8**. 446—48. Glasgow und Scottish Section. [4/6.].) BODLÄNDER.

Das Löten *des englischen Gufsstahles und Verbessern des Stahles.* Da englischer Gufsstahl bei der gewöhnlichen Temperatur des Lötens leicht bricht, so sah man sich nach Lötprozessen um, mittels deren man günstigere Resultate erzielen konnte. So schlug seinerzeit das „Centralbl. f. d. Deutsche Metallindustrie" einen *Lötprozefs* vor, bei welchem eine Mischung von folgender Zus. in Anwendung kommt: Borsaures Natron (Borax) 64 Tle., Chlorammonium (Salmiak) 20 Tle., Blutlaugensalz 10 Tle., Kolophonium 5 Tle. Die gepulverte M. wird mit einer kleinen Menge W. und einem Gläschen Branntwein versetzt und unter fortwährendem Umrühren so lange in einem eisernen Gefäfse erhitzt, bis sich alles mit einander innig verbunden hat; dann läfst man die M. in dem eisernen Gefäfse erkalten und pulverisiert die k. M. nochmals. Die zu lötenden Stahlgegenstände werden auf Rotglut erhitzt; man erhöht diese Temperatur und vollendet das Löten nach gewöhnlicher Methode.

Ein ebenfalls recht praktisches Lötpulver für englischen Gufsstahl ist folgendes: 61 Tle. borsaures Natron, 17 Tle. Chlorammonium, 52 Tle. Blutlaugensalz und 5 Tle. Kolophonium. Borax und Salmiak werden gepulvert und in einem eisernen Gefäfse so lange erhitzt, bis beide Salze in dem Krystallwasser des ersteren schmelzen. Es macht sich ein starker Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Die Erhitzung setzt man unter tüchtigem Umrühren so lange fort, als sich der Geruch nach Ammoniak (Salmiakgeist) noch bemerkbar macht; von Zeit zu Zeit gieſst man, um das verdampfte W. zu ersetzen, eine kleine Menge frischen W. hinzu. Ist der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden, so giebt man weiterhin in das eiserne Gefäfs das gepulverte Blutlaugensalz und Kolophonium und erhitzt alles unter tüchtigem Umrühren zu einem Brei; das Kolophonium schwimmt zuerst auf der Oberfläche, bald jedoch vereinigt es sich mit der schm. M. Letztere nimmt man mittels eines eisernen Spatels aus dem Gefäfse und breitet sie auf einem eisernen Blech aus, woselbst sie nunmehr bei gelinder Wärme getrocknet und schliefslich gepulvert wird. Das so erhaltene Lötpulver bewahrt man in gut verschlossenen Gefäfsen auf. Beim Löten streut man es auf den rotglühenden Stahl und verfährt, wie oben angegeben. Gewisse Arbeiter benutzen vor der Lötung noch eine kleine Menge Sand und halten den Stahlgegenstand ins Feuer.

St. Mierzinski in Ober-Gerspitz bei Brünn teilte seinerzeit für Stahl folgende Lötpulverzus. mit: 300 g Borax, 200 g Blutlaugensalz, 1 g Berliner Blau werden fein gepulvert, mit W. eingekocht und in der Hitze eingetrocknet. Die erkaltete M. wird pulverisiert und mit 100 g schmiedeisernen Feilspänen gemischt. Dieses Lötpulver kommt auf dem weifsglühenden Stahle zur Anwendung.

Zum *Verbessern* des Stahles und gleichzeitig als *Schweifspulver* empfiehlt sich folgende Mischung: Gleiche Teile borsaures Natron, Chlorammonium und weifses Pech werden in pulverisiertem Zustande innigst miteinander zusammengemischt. Die zu lötenden Stahlgegenstände werden rotwarm geglüht, dann streut man das Pulver auf die Lötstellen, läfst erkalten, macht den Stahl weifsglühend und reinigt ihn vom Zunder. Der Stahl wird behufs Schweifsens kalt aufgetragen, die Vereinigungsstelle wird nochmals mit Schweifspulver bestreut u., nachdem man Schweifshitze gegeben hat, schweifst man schnell mit leichten Schlägen an, macht den Stahlgegenstand fertig und härtet ihn in gewöhnlicher Weise ab.

Bei bloſser Stahlhärtung schlägt St. Mierzinski vor, den rotwarmen Stahl von allen Seiten mit Pulver zu bestreuen, vorsichtig nochmals rotglühend zu machen und dann in gewöhnlichem abgestandenen W. zu härten. Durch Hinzugabe dieses Pulvers beim Schmieden von Drehstählen oder dergleichen sollen dieselben wesentlich verbessert werden. (Gwbl. f. Württ.; BIGw. **21**. 478—79.) Arendt.

C. Heintzel, *Einfluſs des Chlorbariums auf das Abbinden des Portlandcements.* Wir haben kürzlich über eine Arbeit von Candlot (**89**. II. 270) referiert, in welcher derselbe über die Eigenschaft des Meerwassers, Cement langsam bindend zu machen,

sich ausspricht und den Grund dafür in dessen Gehalt an $CaCl_2$ und $MgCl_2$ findet. Wie Vf. betont, ist dieses Verhalten der beiden Chloride, wenigstens in Deutschland, schon längst bekannt und vom Vf. für Laboratoriumszwecke bereits seit 1873 angewandt, seit 1887 aber zum Gegenstand eines deutschen Patentes gemacht worden. Die Beschreibung des Patentes und der Patentanspruch werden wiederholt. (Th. **15**. 373. 6/7.) SACHSSE.

K. Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes.* KNAPP hat (**87**. 1120) aus Portlandcement und aus Hohofenschlacke durch sehr verdünnte Salzsäure, Salmiak und Chlormagnesia Kalk, aber keine Kieselsäure ausgezogen und daraus den Schluſs gezogen, daſs in beiden Prodd. neben Kalksilikaten freier Kalk vorhanden sei. Vf. hat früher selbst ähnliche Verss. mit gleichen Ergebnissen angestellt, glaubt aber nicht, daſs sich das Vorhandensein des Ätzkalkes auf diese Art erweisen lasse. Die im Feuer gebildeten, stark basischen Kalk-, Thonerde- und Eisensilikate werden schon durch die schwächsten Agenzien, und selbst durch heiſses W. unter Abgabe von Kalk angegriffen, so daſs man mit dessen Auslaugen nie recht fertig wird. Eine solche Zers. ist bei den basischen Cementen und Schlacken um so weniger unwahrscheinlich, als ja selbst die stark sauren Gläser von W. unter Abgabe von Alkalien angegriffen werden (vgl. FÖRSTER und MYLIUS **89**. I. 759). Über die Erhärtung des Portlandcements hat Vf. eine Theorie aufgestellt, die sich aber nur durch synthetische Versuche wird erweisen lassen. Nach dieser Theorie bewirkt das Brennen des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes eine Aufschlieſsung des Thonerdeeisenoxydsilikates (Thon) durch den Kalk unter Bild. eines stark basischen, im W. angreifbaren Silikates. Wird das Brennen nicht nur bis zur Sinterung, sondern bis zum Schmelzen getrieben, so wird sämtlicher Kalk gebunden, und die hydraulischen Eigenschaften gehen wie bei der Hohofenschlacke verloren. Erfolgt das Brennen wie beim Portlandcement nur bis zur Sinterung, so ist das Prod. ein Gemenge von freiem Kalk in höchst verteilter Form und einem geschmolzenen oder gefritteten basischen Silikate, welch letzteres mit dem übrig bleibenden Kalke unter Mitwirkung des W. eine weitere Verb. einzugehen vermag. (BÖF. 1. 57—59.) BODLÄNDER.

Fr. Herles, *Zur Frage über die Entstehung der Raffinose.* Nach der Entdeckung der Raffinose war man zuerst geneigt die Bildung dieser Substanz der Einw. der Alkalien und alkal. Erden auf den Rohrzucker zuzuschreiben. O. v. LIPPMANN äuſserte dagegen zuerst die Ansicht, daſs die Raffinose schon in der Rübe vorkomme, während PELLET umgekehrt noch heute die umgekehrte Ansicht vertritt, trotz der von LIPPMANN dagegen erhobenen Einwände. Vf. hat sich anfangs zur Ansicht PELLET's geneigt, und zwar war die Veranlassung hierzu die sog. Pluspolarisation, d. h. die Differenz zwischen der direkten und Inversionspolarisation bei Melassen und Saccharatsäften, welche durch Aussaturieren des STEFFEN'schen Kalksaccharats gewonnen werden. Vf. fand nämlich, daſs diese Pluspolarisation auf 100 Zucker, nach CLERGET gerechnet, im Saccharatsafte um 2—4% gröſser war als in der ursprünglichen Melasse. Mit Rücksicht auf diese Resultate schien es von Interesse, in Erfahrung zu bringen, in welchem Verhältnis die direkte Polarisation zur Polarisation nach CLERGET auch in dem Laugensaccharat stehe, welches durch Erhitzen der Abfalllauge auf 70° gewonnen wird, sowie in den Abfalllaugen nach Abscheidung dieses Saccharats. Die Ergebnisse der Unters. brachten den Vf. auf den Gedanken, daſs vielleicht die in dem kalten Saccharat konstatierte Pluspolarisation schon in der ursprünglichen Melasse vorhanden war, jedoch begleitet entweder von einer linksdrehenden oder optisch neutralen Substanz, welche nach der Inversion linksdrehend wurde und dadurch einen Teil der Pluspolarisation in der Melasse verdeckte.

Infolge dieser vor mehreren Jahren gemachten Erfahrungen änderte Vf. seine ursprüngliche Ansicht und nahm an, daſs die Raffinose durch Kalkwirkung nicht

entstehe, daſs dieselbe jedoch in dem gebildeten Saccharat deshalb in gröſserer Menge auftrete, weil jene Substanz, welche einen Teil der Raffinose in der Melasse gleichsam verdeckt, in die Laugen übergeht. Etwas Ähnliches hat bereits H. LEPLAY beobachtet und einige Substanzen beschrieben, welche ein ähnliches Verhalten zeigen. So geht z. B. nach LEPLAY durch den Einfluſs der Osmose in das Osmosewasser eine linksdrehende, durch Bleiessig nicht fällbare Substanz, welche er Minuszucker benannt hat. Daneben wird ein sog. neutraler Zucker beschrieben, der ebenfalls ein groſses Diffusionsvermögen besitzt, Cu nicht direkt reduziert, sondern erst nach der Inversion, gärungsfähig ist und mit Bleiessig nicht gefällt wird. Die Ansicht von linksdrehenden und optisch neutralen Substanzen, welche nach der Inversion linksdrehend werden, findet eine Stütze auch in der Zus. der Osmosewässer. Jene Substanzen scheinen ein etwas gröſseres Diffusionsvermögen zu besitzen als der Rohrzucker, während dasselbe bei der Raffinose vielmehr kleiner ist, wie aus der Zus. der Saccharate aus Melasse und Osmosewasser erhellt, und wie Vf. durch die Osmose raffinosehaltiger Melassen und entsprechende Verss. gefunden hat.

Zum Zwecke einer richtigen Beurteilung der PELLET'schen Ansicht von der Entstehung der Raffinose aus Rohrzucker durch Einw. von Alkalien führte Vf. einen Vers. aus, bei welchem der letztere allen jenen Operationen unterworfen wurde, welche das STEFFEN'sche Verfahren erfordert, wo also der Zucker bei verschiedenen Temperaturen dem Einflusse einer groſsen Menge Ätzkalkes unterworfen ist. Das Ergebnis lieferte aber den klaren Beweis, daſs auch durch die Einw. so bedeutender Kalkmengen bei niedriger wie auch bei höherer Temperatur nicht die geringste Spur von Raffinose gebildet wird. Andererseits ist durch eine Arbeit von CZECH (**38**. I. 682) der Nachweis geführt, daſs auch durch Einw. von wenig Kalk aus Saccharose sich keine Raffinose bildet, und daſs sie sich demnach auch in den Rübensäften, deren Alkalinität noch niedriger ist, nicht bilden kann.

Es bleibt demnach nur die Entstehung in der Rübe übrig, die umso natürlicher ist, wenn wir bedenken, daſs die Ggw. von Raffinose auch in anderen Pflanzen bereits nachgewiesen worden ist. Die Menge derselben kann nach lokalen Verhältnissen schwanken, doch kann auch die Raffinose der dem Boden entnommenen Rübe unter gewissen Umständen sich weiter bilden. Hierher gehört die von HERZFELD (**39**. I. 404) beobachtete Bildung der Raffinose durch Gefrieren der Rübe, was durch eigene Erfahrungen des Vf.'s bestätigt wird. HERZFELD ist ferner der Ansicht, daſs die Raffinose besonders in Rüben, welche in zu feuchtem oder zu nährstoffreichem Boden gewachsen sind, auftreten muſs. Einige in dieser Beziehung vom Vf. angestellte Verss. gestatten den Schluſs, daſs auch die längere Aufbewahrung der Rübe in den Mieten die Bildung der Raffinose begünstigt. (BöZ. **13**. 455; NZRb. **23**. 37—41. 24/1.)

SACHSSE.

Ch. Kopp, *Stärke und Stärkederivate aus der Fabrik von A. Schumann in Düttlenheim und Düppigheim im Elsaſs.* Vf. giebt eine Beschreibung dieser Fabrik und der darin gewonnenen Präparate. Letztere bestehen aus Stärke, die meist aus Kartoffeln, teilweise auch aus Mais oder Weizen gewonnen wird. Die Stärke wird auf Zucker und verschiedene Dextrine verarbeitet. Als neue Prodd. der Fabrik erwähnt Vf. vier Sorten l. Stärke, welche durch Behandlung von Stärke mit schwefliger Säure unter hohem Drucke gewonnen werden. (Mulh. **59**. 170—81. Februar.)

SACHSSE.

Rossati, *Über das künstliche Altern der Aquavite von der Art der Cognac.* Nach dem Vf. läſst sich das Altern dieser *Branntweine* durch die Einw. von reinem *Sauerstoff* unter einem Druck von einer Atmosphäre und während der Dauer von sechs Tagen erreichen. Dabei soll hauptsächlich der *Amylalkohol* oxydiert werden unter Erzeugung angenehm riechender Säuren (Valeriansäure, Önanthylsäure etc.).

welche mit anderen, noch vorhandenen höheren homologen Alkoholen zusammengesetzte Äther von feinem Geschmacke erzeugen. Zur Darst. des O dient BaO_2, welches immer wieder regeneriert wird. (Staz. **16**. 369—71. 6/4.) BORNTRÄGER.

Alexander von Asbóth, *Über das Vorkommen von Pyridin in manchen Amylalkoholen. Eine neue Verbindung der Pikrinsäure.* Manche Amylalkohole enthalten als Bestandteil Pyridin, wie Vf. durch Darst. des Pyridinpikrats nachgewiesen hat. Daſs dieser Bestandteil nicht durch Denaturieren hineinkommt, zeigt der Umstand, daſs es dem Vf. schon vor sechs Jahren gelang, Pyridinpikrat aus Amylalkohol abzuscheiden, als von Pyridin als Denaturierungsmittel noch keine Rede war. Wahrscheinlich steht die Ggw. des Pyridins in manchen Amylalkoholen, bez. im Spiritus, mit der Art der Destillation im Zusammenhang. In Ungarn sind meist die auf Dampfdestillation eingerichteten Spiritusfabriken verbreitet, während in Deutschland die DORN'schen und die PISTORIUS'schen Destillationsapparate häufiger vorkommen. Weil nun bei letzteren die Kessel dicht mit den Flammen in Berührung kommen, setzten sich wahrscheinlich die in der Maische befindlichen unl. Teile fest und verkohlen, wobei sich durch trockne Destillation Pyridin bildet. Das Pyridinpikrat wird auf die Weise dargestellt, daſs man zu Pikrinsäure so viel Amylalkohol giebt, daſs dieser die Krystalle ca. 1 cm hoch bedeckt, und dann erwärmt, bis das Ganze sich auflöst. Beim Abkühlen bilden sich die oft sehr langen Krystalle des Pikrats, welche in k. W. oder A. wl. sind und bei 144,5° schm. Die Formel des Salzes ist $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_5H_5N$. (ChZ. **13**. 871. 3/7.) SACHSSE.

W. S. Squire, *Über die Reinigung von Alkohol durch Kohlenwasserstoffe.* Vf. beschreibt zunächst das in Deutschland übliche Verfahren zur Reinigung von Rohspiritus durch Holzkohle und giebt sodann eine durch viele Zeichnungen erläuterte Darst. der von BANG und RUFFIN (**87**. 374 und 1216) angewandten Reinigungsmethode. Diese beruht auf der schon lange bekannten Eigenschaft von Fetten, Ölen, Kohlenwasserstoffen etc., aus verd. A. solche Stoffe zu extrahieren, die in diesem weniger ll. sind, als in den Extraktionsmitteln. BANG und RUFFIN wenden nichtflüchtige Kohlenwasserstoffe an. In einem Gefäſse befindet sich der verdünnte Rohsprit, vom Boden des Gefäſses steigen die Kohlenwasserstoffe in kleinen Blasen durch den Rohsprit hindurch, flieſsen oben ab, werden durch successive Behandlung mit konz. H_2SO_4 und Natronlauge von dem aufgenommenen Fuselöle gereinigt und dann wieder in den A. eingeführt u. s. f. Ein Hauptnachteil des Prozesses ist, daſs er sehr viel Zeit erfordert, und daſs eine Reinigung mindestens 48 Stunden dauert. Beim Beginn ist der Kohlenwasserstoff ziemlich stark mit Fuselöl beladen, aber im weiteren Verlaufe nimmt er nur sehr wenig Fuselöl auf, muſs aber trotzdem den umständlichen Reinigungsprozeſs durchmachen. Das von BOWICK (**88**. 702) angewandte Verfahren sucht diesem Übelstande durch Anwendung des Gegenstromprinzipes abzuhelfen. Der Rohspiritus wird mit einem Kohlenwasserstoffe vom K. des Quecksilbers gemischt, bis eine Emulsion entsteht. Am Boden des Gefäſses befindet sich ein mit verd. A. benetztes Filter, durch welches nur der A., nicht aber der Kohlenwasserstoff filtrieren kann. Ersterer geht in ein zweites Gefäſs, wird dort in gleicher Weise mit einem reinen Kohlenwasserstoffe behandelt, von dort in ein drittes u. s. f. Für die letzte Reinigung des A. werden die unreinsten Kohlenwasserstoffe verwandt, für die letzte nur solche, die noch gar kein Fuselöl enthalten. Aus dem mit Fuselöl gesättigten Kohlenwasserstoffe wird dasselbe durch einen Strom von Dampf entfernt und kann in Substanz wiedergewonnen werden, während es bei dem BANG-RUFFIN'schen Verfahren verloren geht.

Durch Kohlenwasserstoffe können nur Bestandteile des Nachlaufes, nicht aber die im Verlaufe enthaltenen Aldehyde etc. entfernt werden, da sie in verdünntem A. leichter l. sind, als in Kohlenwasserstoffen. BANG und RUFFIN scheinen die von

ihnen ursprünglich angewandte Verharzung der Aldehyde durch Behandlung mit Alkalien aufgegeben zu haben, weil dabei immer sehr flüchtige Körper von stechendem Geschmacke übergehen, so dafs das Heilmittel schlimmer ist, als das Übel. Die Aldehyde entfernen BANG und RUFFIN jetzt durch einfache Abtrennung des Vorlaufs mittels Destillation. (JSI. **8**. 441—44; London Section [3/6.*].) BODLÄNDER.

Leo Liebermann, *Über das neue Spiritusraffinationsverfahren von Bang und Ruffin* (vergl. **89**. II. 271). Nach den Verss. des Vf's. ist die Wirkung des Verfahrens auf die einzelnen Gruppen jener Körper, welche die Verunreinigungen des Rohspiritus bilden, nicht gleich. Unzweifelhaft übt es einen grofsen Einfluſs auf die Verminderung jener unbekannten flüchtigen Stoffe aus, welchen der unangenehme Geruch des Rübenspiritus zuzuschreiben ist. Es ist hierbei fraglich, ob es das Petroleum ist, welches wirkt, oder ob es nicht vielmehr die Tage lang andauernde ununterbrochene Agitation des Spiritus ist, die sich vielleicht durch zweckmäſsig geleitete Lüftung ersetzen lieſse. Sehr unvollkommen ist das Verfahren, ebenso wie alle anderen zur Entfernung der Aldehyde, die nur dann eine nennenswerte Verminderung erfahren, wenn sie in sehr grofser Menge vorhanden sind. Auch dann ist nicht das Ausschütteln mit Petroleum das Wirksame, sondern das Ansäuern der stark alkal. Fl., da sich dann verharzte Aldehyde in Flocken ausscheiden und wohl mechanisch fortgeführt werden. Zur Entfernung der Fuselöle ist das Verfahren jedenfalls geeigneter, doch hält es Vf. nicht für ausreichend. Der Erfolg, welchen das Verfahren in Frankreich und Belgien hat, erklärt sich daraus, dafs die Mehrzahl der Käufer sich nur nach dem Geruche richtet und jenen A. für gut hält, welcher nicht schlecht riecht. In diesen Ländern, wo so viel Rübenspiritus verarbeitet wird, war es bis dahin kaum gelungen, einen A. zu gewinnen, welchem jener Geruch nicht anhaftet. In Anbetracht dessen, dafs die Pariser Société des alcools purs gegenwärtig mit der Vervollkommnung des Verfahrens und der Einrichtung einer zweckmäſsig angelegten Fabrik beschäftigt ist, als jene war, in welcher Vf. seine Verss. gemacht hat, glaubt Vf., dafs man das endgiltige Urteil über das Verfahren Bang-Ruffin in suspenso lassen muſs, bis Gelegenheit geboten wird, dasselbe in neuerer verbesserter Form zu sehen und mit vollkommeneren Mitteln zu untersuchen. (ChZ. **13**. 870. 3/7. 889—91. 6/7.) SACHSSE.

F. König, *Über die Konservierung und die Verwertung der Weine.* Nach einer eingehenden Besprechung der Krankheiten, welchen der Wein ausgesetzt ist, sowie der seither zu deren Verhütung und Aufhebung vorgeschlagenen Methoden und Antiseptica empfiehlt Vf. die Anwendung des *neutralen schwefligsauren Calciums* $CaSO_3.2H_2O$, welches in trocknem Zusande zl. gut haltbar ist. 10 g dieses Salzes per Hektoliter verhindern jede Krankheit des Weines, die doppelte oder dreifache Dose beseitigt die schon bestehenden Krankheiten. Dieses Salz vermehrt nicht den Säuregehalt des Weines, wohl aber mit der Zeit etwas den Gehalt an Sulfaten. Das käufliche Salz ist oft sehr unrein und daher wenig wirksam.

Das beste Verfahren zu seiner Darst. in reinem Zustande ist folgendes:

In einem gufseisernen Gefäſse wird Kohle mit konz. H_2SO_4 erhitzt, das entweichende Gemisch von SO_2 und CO_2 mit W. gewaschen und dann in gute Kalkmilch eingeleitet, bis diese sauer geworden ist und keine CO_2 mehr entwickelt. Alsdann wird dieselbe mit frischer Kalkmilch genau neutralisiert, filtriert, gepreſst und das Prod. bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es resultiert ein sehr feines, weifses, schwach riechendes und geruchloses Pulver, welches sich in Essigsäure und verd. HCl unter Entwickelung von SO_2 vollständig l. Die Legg. lassen auf Zusatz von A. kein $CaSO_4$ ausfallen, sofern das Sulfit nicht einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war. Das trockne Salz läſst sich sehr gut aufbewahren. Dieses reine Salz wird zweckmäſsig statt der unreinen technischen Prodd. in der Kellerwirtschaft verwertet. (Staz. **16**. 302—9. 6/4.) BORNTRÄGER.

F. Ravizza, *Über den Saccharomyces mycoderma.* Dieser Pilz findet sich nur auf jungen, nie auf alten Weinen, weil letztere nicht mehr die zu seinem Wachstum erforderlichen Proteïnstoffe enthalten. Bei Lüftungsverss. mit gärenden Weinen konstatierte der Vf., dafs, wenn er einerseits Moste von einer gewissen Menge Luft und andererseits dieselben Moste von dem gleichen Vol. CO_2 durchstreichen liefs, nach der Beendigung der Gärung die letzteren Proben an der Luft sich in wenigen Tagen mit der bekannten Schimmelhaut bedeckten, während die früher gelüfteten keine Spur davon zeigten, selbst nach zwei und mehr Monaten. Dies Resultat schreibt Vf. einer Veränderung der Eiweifskörper des Mostes durch den O zu. (Staz. **16**. 371. 6/4.) BORNTRÄGER.

P. Freda, *Über die Zweckmäfsigkeit, energisch die Verfälschungen des Kupfersulfats in der gegenwärtigen Weinbaucampagne zu bekämpfen*, Vf. hat wiederholt unreines *Kupfersulfat* angetroffen, welches für Weinbauzwecke (gegen die Peronospora viticola) verkauft worden war. Er empfiehlt daher die Unters. der zum genannten Zwecke ausgebotenen Prodd. auf ihren wahren Gehalt an Kupfersulfat, da sonst schwere Irrtümer bei der Entscheidung über die zweckentsprechende Konzentration der Sulfatlsgg. und, infolge vorheriger, mit schlechten Prodd. ausgeführter Verss., auch schwere Beschädigungen der Weinberge durch die Anwendung gleich starker Lsgg. von reineren Prodd. sich ergeben können. (Staz. **16**. 450—51. 4/5. Rom. Landw. Vers.-Stat.) BORNTRÄGER.

G. Saget, *Über ein neues Verfahren der Chrombeize.* Zur Darst. von Chromoxyd auf der Faser schlägt Vf. die Reduktion des Dichromats mittels Calciumhydrosulfits vor. Die Stoffe werden in eine Lsg. von Natriumbichromat getaucht, dann getrocknet und in einer Lsg. von Calciumhyposulfid reduziert; letztere wird durch Zusatz von Ätzkalk zu einer Lsg. von Zinkhydrosulfit gewonnen. — Vf. hält selbst das Verfahren augenblicklich für zu kostspielig, glaubt aber, dafs es vielleicht später nach einigen Abänderungen von Bedeutung sein könnte. (Msc. **34**. 983.) BODL.

Frank, *Ölbleiche.* Nach dem von FRANK in der Versammlung der Zellstoffabrikanten in Berlin (26. Jan.) gehaltenen Vortrage üben einzelne bei der Destillation von bituminösen Schiefern gewonnene Prodd. auf Pflanzenfasern eine stark reinigende und bleichende Wirk. aus, wenn sie denselben beim Kochen zugesetzt werden, und sind dann zur nachherigen vollkommenen Bleiche bedeutend weniger Chemikalien notwendig. Je nach der Art des Stoffes braucht man mehr oder weniger Öl, z. B. für 1000 kg Sackleine 7—9 l Öl. Nach anderen Mitteilungen werden auf 100 l in die Kocher gegebenes W. 4—5 l Öl zugesetzt. Über die wissenschaftliche Begründung und Erklärung dieses merkwürdigen Bleichprozesses ist man noch im unklaren. Die Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft ist wegen der völlig geschlossenen Kochkessel nicht anzunehmen, und ist nach Vf. die Wirk. wohl eine physikalische, indem das Öl die Fette, Pflanzenwachs und ähnliche Stoffe, welche die Pflanzenfasern einhüllen und mit anhängenden, zum Teil auch lackartigen Farbstoffen verkleben, aufweicht und in Lsg. oder doch in Emulsion bringt, so dafs die alkal. Kochlaugen kräftiger einwirken können; auch die chemische Zus. scheint eine Rolle hierbei zu spielen, da gewisse Ölsorten besonders wirksam sind. Das Öl bezieht man am besten von der Firma G. M. BAUER in London E. C. 16 Mark Lane in Fässern à ca. 40 Gallonen = ca. 181 l zum Preise von ungefähr $6^1/_2$ Pence die Gallone, einschliefslich Verpackung und in Hamburg gelandet, so dafs also der Liter auf ungefähr 12 bis 13 Pf. kommt, wozu aber noch der Eingangszoll zu rechnen ist. (BIGw. **27**. 434—36. 6/7. Charlottenburg.) WACHTER.

August Reuter, *Trennung der drei Xylole des Steinkohlenteers.* Schwefelsäure mit einem Gehalte von mehr als 80% H_2SO_4 wirkt noch auf m-Xylol ein, auf p- u. o-Xylol hört dagegen die Einw. derselben bei einer Verdünnung von etwa 84% auf.

Gewöhnliche Schwefelsäure (93—95%) muſs so lange auf m-Xylol einwirken, bis sich im Reaktionsgemisch das Verhältnis von freier Schwefelsäure zum W. auf 80:20 stellt, bei p- und o-Xylol hört die Einw. schon bei dem Verhältnisse 84:16 auf. Dies tritt ein, sobald z. B. 202 g Schwefelsäure (93%ig) 100 g m-Xylol gelöst, oder 233 g derselben Säure 100 g p- oder o-Xylol gelöst haben. Das vom Vf. verarbeitete Rohxylol enthält meistens über 60% m-Xylol. Die Temperatur bei Zusatz von Schwefelsäure stieg dabei auf 80°. Unter diesen Bedingungen greift unzureichend zugesetzte Schwefelsäure nur das m-Xylol an, wobei zu beachten ist, daſs das Rohmaterial nicht unter 136° zu destillieren beginnen darf, das Toluol verunreinigt sonst später das p- und o-Xylol. Vf. verarbeitete mit Erfolg nur Prodd., welche bei 136° zu destillieren begannen und bis 145° 90% abgegeben hatten.

In einem Vorversuche bestimmt man die Menge der zur Abscheidung des Metaxylols notwendigen Schwefelsäuremenge. Man bringt in eine Flasche 1 kg gewaschenes Rohxylol und giebt nach und nach unter energischem Umschütteln die nach obigen Daten berechnete Menge Schwefelsäure zu, welche ausreicht, 60% Metaxylol zu l. Nach längerem Absitzen wird man kaum finden, daſs zu wenig in Lsg. gegangen, d. h. daſs keine 60% Metaxylol vorhanden. War die Lsg. normal, so wird ein fernerer Zusatz von $^1/_6$ der angewandten Schwefelsäure meistens noch einige Proz. weiter in Lsg. bringen. Erhöht sich dadurch die Kohlenwasserstoffabnahme um nahe 10%, so ist natürlich der Schwefelsäurezusatz nochmals zu wiederholen. Jedenfalls empfiehlt sich die kontrollierende Prüfung der festgestellten Schwefelsäuremenge in einem erneuten Versuch.

Ein Drittel der auf diese Weise bestimmten Säuremengen setzt man dem Rohxylol in einem geeigneten Rührwerke zu und läſst den Rest und etwa ein überschüssiges Sechstel Säure nach einiger Zeit zufliefsen, wobei 80° nicht wesentlich überschritten werden darf. Unter diesen Bedingungen geht das ganze m-Xylol als 1. 3. 4. m-Xylolsulfosäure in Lsg. Die Lsg. wird abgelassen und mit W. verdünnt. Beim langsamen Abkühlen erstarrt die ganze Masse zu einem festen Kuchen von α-m-Xylolsulfosäure, der weiter gereinigt wird. Zur Darst. des reinen Kohlenwasserstoffs aus der Sulfosäure kann man diese mit W. im Druckkessel bei 220° glatt zerlegen, doch ist beim m-Xylol im Gegensatz zu p- und o-Xylol auch die vorsichtig geleitete trockene Destillation des Ammonsalzes möglich. (ChZ. **13**. 830. 26/6.)

SACHSSE.

August Reuter, *Trennung der drei Xylole des Steinkohlenteers*. (Fortsetzung des vorst. Ref.) Der von der m-Xylolsulfosäure getrennte KW-stoffrest wird in demselben Rührwerke auf einmal mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, wobei man die Temperatur auf 80° hält. Es geht dann alles bis auf etwa 5—10% in Lsg. Das abgelassene Säuregemisch wird wieder verd. und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Die M. trennt sich in zwei Schichten, und die obere gesteht zu einem Brei von *p-Xylolsulfosäurekrystallen* in der zunächst flüssig bleibenden o-Xylolsulfosäure. Auf einer scharf laufenden Zentrifuge werden die Krystalle möglichst schnell getrennt. Toluolsulfosäure verhält sich wie p-Xylolsulfosäure u. verunreinigt bei erheblichem Toluolgehalte des Rohxylols die p-Xylolsulfosäure. Legt man Wert auf die gröfsere Reinheit des p-Xylols, so ist die trocken geschwungene Sulfosäure noch besonders zu reinigen. Für die Isolierung des *p-Xylols* aus der Sulfosäure ist man auf Zerlegung im Druckkessel angewiesen. Eine trockene Destillation der Säure oder des angesäuerten Ammoniumsalzes ist hier unzulässig.

Die Mutterlaugen von der p-Xylolsulfosäure enthalten das gesamte o-Xylol, geben aber, einfach zerlegt, keinen KW-stoff von genügender Reinheit. Man stellt das Na-Salz dar und zers. dieses mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure im Druckkessel. Der von Schwefelsäure ungelöst gebliebene Teil des Rohxylols besteht aus Paraffinen

und nunmehr polymerisierten Terpenen. Ein KW-stoff, dessen K. zwischen p- und o-Xylol liegt, ist nach den Erfahrungen des Vf.'s nicht dabei. (ChZ. **13**. 850. 29/6.)
SACHSSE.

A. Müller-Jacobs, *Über die sogen. Resinatfarben.* Die gefärbten harzsauren Metalloxyde, Resinatfarben genannt, welche nach Vf. durch Vereinigung der Ndd. wss. Harzseifenlagg. und beliebiger Metallsalze mit Anilinfarbstoffen basischen Charakters entstehen, werden folgendermafsen dargestellt: Die Harzseifenlsg. (100 Tle. Kolophonium, 10 Tle. Natriumhydroxyd 96%ig, 33 Tle. krystall. Soda und 2000 Tle. W.) wird bei ca. 50° C. mit 5—15% vom Gewichte des angewendeten Harzes Lsg. eines basischen Anilinfarbstoffes, z. B. Fuchsin, Methylviolett etc. versetzt und hierauf bis zur vollständigen Fällung verd. wss. Metallsalzlsg. hinzugegeben. Die Ndd. werden zu Kuchen gepreſst (18—25% Resinatfarbgehalt) und bis zu konstantem Gewichte getrocknet. So stellen sie leichte Stücke oder amorphe, pulverige Ndd. von ungemeiner Farbenfrische und Schönheit dar, sind unl. in W., schwachen Säuren u. Alkalien, mehr oder weniger l. in A., Bzl. und seinen Homologen, Ä., Chlf. und äther. Ölen, ll. in A.-, Benzin- oder Terpentinölfirnissen etc. Sie zers. sich in Lsg. teils leicht (Aluminiumsalze), teils sind sie beständig (Zink-, Blei- etc. resinat), schm. etwas über 100° und werden bei höheren Temperaturen zers. Die Resinatfarben sind ziemlich lichtbeständig, verlieren aber bei Einw. des Lichtes auf dünne Schichten ihre Löslichkeit in Bzl., indem sie in den freien Farbstoff und Metallabietat zerlegt werden. Da ersterer durch A. ausgezogen werden kann, verliert ein mit Resinatfarben überzogenes Papier an den belichteten Stellen mittels verd. A. seine Farbe, was zur photographischen Reproduktion verwendet werden kann. Die Resinatfarben dienen zur Darst. transparenter Öl- oder Benzinfirnisse, zu gewöhnlichen Drucker- und Lithographentinten, zu Schnellwichse etc.; ferner färben ihre verd. Bzl.-Lagg. Textilstoffe für helle zarte Töne in einem Bade; sie dienen aufserdem zum Färben und Druck von Kautschuk, Celluloid, Wachstuch etc. und schliefslich im pasteförmigen amorphen Zustande zu Farbstiften, mit Thragant, Gummi, Stärke oder Albumin versetzt zum Tapetendruck, wobei sie sich durch die Dämpfe ihrer Lösungsmittel transparentartig als Firnis befestigen. (D. **273**. 139—42. 17/7. [Juni.] New-York.)
WACHTER.

Goldfirnis *zum Vergolden von Bilder- und Spiegelrahmen*: I. 1250 g blonder Schellack, 500 g Sandarak, 250 g Gummigutt, 175 g hellster Sandel, 130 g venetianischer Terpentin, 5 l A. II. 1250 g blonder Schellack, 500 g Sandarak, 5—8 g Anilingelb (besser Chinolingelb), 175 g alkoholisierter Sandel, 130 g venetianischer Terpentin, 5 l A. Die Farbstoff- und Schellacklsgg. sind durch Wollpapier, die Harzlsgg. nach mehrtägigem Absetzenlassen durch ein feines Gewebe zu filtrieren. Jedes Ingredienz wird für sich aufgelöst, dann nach dem Filtrieren oder Absetzenlassen mit den anderen zusammengegossen und das Ganze tüchtig durchgeschüttelt. (ChDr.; ApZ. **4**. 763. 20/7.)
SACHSSE.

Delaurier, *Anwendung gefärbter Gläser in der Photographie.* Die Verss. von v. LIPPMANN, um Photographien mit richtigen Lichtwerten zu erhalten, haben Vf. eigene Verss. in die Erinnerung gerufen, um Photographien in natürlichen Farben zu erhalten, wobei er sich nach und nach dreier Gläser, eines roten, gelben und blauen bediente. Bei diesen Verss. beobachtete Vf., dafs Licht, welches durch ein orangefarbenes Glas gegangen war, eine gleichmäfsige photogene Wirkung für alle Objekte, einerlei welcher Natur, entwickelte. Die Verss. sind indessen unfruchtbar geblieben. (BPar. [5.] **1**. 706. 5/6.)
SACHSSE.

Hill Norris, *Hochempfindliche Kollodiumemulsion.* Um Kollodiumplatten herzustellen, deren Empfindlichkeit derjenigen der Bromsilbergelatineemulsionsplatte gleichkommt, taucht man die Platten in eine Pyroxilinlsg. in Ätheralkohol, welche

mit einer Lsg. von Silbernitrat in Glycerin versetzt ist. Darauf kommt die Platte in ein Bad von 24° C., bestehend aus einer Lsg. von Bromkalium in W., A. und Methyläther. Je länger die Platte in diesem Bade bleibt, um so empfindlicher wird sie; nach dem Herausnehmen wird die Platte mit W. gewaschen, bleibt dann 10 bis 15 Minuten in einer sehr verd. Kalilsg., darauf 15—45 Minuten in einer 0,4%igen Gelatinelsg. u. kommt endlich in eine äufserst verd. Jodkaliumlsg., in der sie 10—15 Min. bleibt. Sie kann dann entweder sofort als nasse Platte oder, mit Gummi, Gelatine, Dextrin, Zucker etc. gesättigt, als Trockenplatte benutzt werden, ohne dafs ihre Empfindlichkeit abnimmt. Bei dem zweiten Verfahren kommt die Platte zuerst in Kollodium, welches in Ä. und A. l. Chlor-, Brom- oder Jodsalze enthält. Darauf kommt sie in ein Bad, bestehend aus verd. Salpetersäure, Silbernitrat und Jodbromsilbernitrat. Letzteren Körper stellt Vf. dar, indem er Jod- oder Bromsilber zu konz. h. Lsgg. von Silbernitrat bis zur Sättigung zusetzt und diese abkühlen läfst. Nach dem Erkalten scheidet sich die Salzverb. als Nd. aus, der in der sauern Silbernitratlösung wl. ist. Nach diesem Bade kommt die Platte, ohne ein alkal. Bad zu passieren, erst in die Gelatine- und darauf in die Jodkaliumlsg. Auch diese Platte kann sowohl als nasse wie als Trockenplatte benutzt werden. (PhotA. **30**. 209—12.)

BODLÄNDER.

Der Kohlenverbrauch der Welt. Der stündliche Verbrauch an Steinkohlen läfst sich auf zweierlei Art berechnen, erstens aus der für die verschiedenen industriellen und häuslichen Zwecke erforderten Menge, und sodann aus der Jahresproduktion der Kohlenbergwerke. Die 800 000 im Betriebe befindlichen Dampfkessel versorgen Maschinen mit fast 10 000 000 Pferdekräften mit Dampf. Davon ist die eine Hälfte 10—12 Stunden täglich beschäftigt, ein Viertel, die Lokomotivarbeiten 12—16 Stunden täglich, und der Rest, die Schiffsmaschinen, arbeiten Tag und Nacht. Da sonach stündlich 6 Millionen Pferdekräfte durch Kohlenverbrennung gewonnen werden, und jede Pferdekraft stündlich 4 Pfund Kohlen im Mittel verbraucht, so ist der Kohlenverbrauch für Kraftgewinnung in jeder Stunde 240 000 Zentner. Die anderthalb Milliarden Gasflammen verbrauchen im Mittel stündlich 5 Millionen Kubikmeter Gas, zu deren Herstellung 200 000 Zentner Kohle erforderlich sind. Für Gaskraftmaschinen werden 90 000 Zentner Kohlen stündlich erfordert. Für Gewinnung der Metalle aus den Erzen läfst sich aus der stündlich produzierten Eisenmenge von 100 000 Zentnern berechnen; diese erfordern 100 000 Zentner Kohlen. Die übrigen Metalle zusammen etwa 80 000 Zentner. Die übrigen gewerblichen Betriebe und Fabriken verbrauchen 100 000 Zentner, und da man aus dem Gesamtumsatz eines Grofskohlenhändlers ersehen kann, dafs derselbe für industrielle Zwecke $^3/_4$ und für häusliche $^1/_4$ seines Umsatzes verkauft, so ergeben sich für den häuslichen Verbrauch in der Stunde 200 000 Zentner. Es werden also in jeder Stunde 1 100 000 Zentner verbrannt.

Die Kohlenförderung in sämtlichen Ländern der Erde beträgt 11—12 Milliarden Zentner jährlich (Deutschland liefert $1^1/_2$ Milliarden, England 3 Milliarden). Hieraus berechnet sich ein stündlicher Verbrauch von $1^1/_4$—$1^1/_2$ Million Zentner. (Handelsmus. S. 352; IB. **26**. 242—43.)

BODLÄNDER.

E. A. Partridge, *Über die Gegenwart von Paraffin im Rohpetroleum.* Das durch *Filtration* des Rückstandes der Petroleumraffinerie erhaltene Paraffin ist amorph, während man eine krystallinische M. als Rückstand erhält, wenn man durch *Destillation* die flüchtigen Bestandteile entfernt. Die krystallinische Modifikation entsteht aber nicht durch eine Art Zers. bei der Destillation aus der amorphen Modifikation, sondern sie ist in dieser und im Rohpetroleum schon fertig enthalten. Dies ergiebt sich daraus, dafs man aus der amorphen M. die krystallinische erhalten kann, wenn man sie mit Amylalkohol behandelt. Wahrscheinlich wird durch letzteren ebenso

wie durch die Destillation eine kolloïde Substanz entfernt, deren Anwesenheit die Krystallisation des Paraffins verhindert. (ChN. **60**. 18—19.) BODLÄNDER.

W. Schmidhammer, *Beiträge zur Frage der vorteilhaftesten Vergasung der Kohle.* Auf Grund genauer kalorimetrischer Berechnungen verfolgt Vf. die Vorgänge bei der Darst. von Generatorgas. Die Gase, welche von dem Schachtofen austreten, besitzen eine Temperatur von ca. 1000°, und von der darin enthaltenen Wärmemenge geht bei langen Gasleitungen ein grofser Teil durch Ausstrahlung verloren. Diese sonst in Verlust gehende Wärme will Vf. ausnützen, indem er sie zur Zers. von W. benützt. Dadurch wird das Gas an Bestandteilen mit hoher Verbrennungswärme angereichert. Vf. schlägt vor, zur Gaserzeugung zwei Schachtöfen anzuwenden, die altenierend mit Wind beschickt werden. Das Gas aus dem einen Ofen, welches mit Wasserdampf aus der Kohle beladen ist, geht durch den zweiten Ofen und von da in die Leitung. Nachdem die Temperatur des Ofens II bis auf 300° abgekühlt ist, wird in diesen Wind eingeblasen und das Gas geht nunmehr durch Ofen I, dessen Temperatur 1000° ist u. dem es durch Zers. des W. nunmehr die Wärme entzieht, bis seine Temperatur auf 300° sinkt. Dann wird die Windleitung wieder umgekehrt u. s. f. Die Nachfüllung der Kohle erfolgt immer in denjenigen Ofen, dem Wind zugeführt wird. (St. **9**. 549—52.) BODLÄNDER.

Favier, *Sprengstoff.* Der Sprengstoff wird durch Mischung von 9 Teilen Mononitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, mit 91 Teilen Ammoniumnitrat bereitet; dabei ist gerade so viel disponibler Sauerstoff vorhanden, als zur vollständigen Verbrennung des Mononitronaphtalins nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_7NO_2 + 43NH_4NO_3 = 20CO_2 + 44N_2 + 93H_2O$$

ausreicht. In einigen anderen Mischungen ist ein Überschufs von disponiblem Sauerstoff vorhanden, sodafs die Bildung von CO noch mehr unwahrscheinlich gemacht wird. Die Favierpatronen kann man den heftigsten Stöfsen aussetzen, ohne dafs sie explodieren, und nur im enggeschlossenen Raume können sie durch das in der Zündkapsel enthaltene Knallquecksilber zur Wirksamkeit gebracht werden. Im Feuer verbrennen sie ohne Gefahr, und die Verbrennung hört sofort auf, wenn man den Sprengstoff den Flammen entzieht. Die Mischung in den Patronen mufs stark komprimiert werden, um sie gegen Feuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen. (RUn. **33**. Nr. 1; Ö. **37**. 268.) BODLÄNDER.

Muck, *Mitteilungen über den neuem Sprengstoff Petragit.* Der nach dem Patent DOUTRELEPONT hergestellte Sprengstoff besteht aus etwa gleichen Teilen Nitromelasse und salpetriertem Holzmehle (dieses mit 56,4% Kalisalpeter). Der Nitroglyceringehalt beträgt etwa 12%. Von dem Vf. und von SCHREIBER in Duisburg dargestelltes Petragit und damit ausgeführte Verss. auf Zeche Altstaden ergaben als Vorteile grofse Haltbarkeit u. Homogenität, keine belästigenden Gase, keine Feuererscheinung, dabei sehr niedrigerer Preis. Nichtgefrierbarkeit, gefahrlose Herstellung, Unempfindlichkeit gegen Schlag u. Stofs. Die Brisanz ist ähnlich der des Pulvers, daher starkes Besetzen notwendig. (MTBerl. **7**. 76; ChZ. **13**. Rep. 210. 20/7.) SACHSSE.

Kehrer, *Darstellung trocknender Öle.* Hierzu dient mit Vorteil das *Manganoxalat*, dessen Darst. und Verhalten CASTELAZ (**89**. I. 127) beschrieben hat. Zum Verkochen der Öle, und um dieselben leicht trocknend zu machen, genügen 2—5% Mangansoxalat; die Menge desselben kann vermehrt werden, wenn beim Kochen des Öls eine niedrigere Temperatur eingehalten oder schnelleres Trocknen bewirkt werden soll. Das Salz wird mit dem gleichen oder doppelten Gewicht des zu kochenden Öls zerrieben, die Mischung nach und nach in den Rest des Leinöls eingerührt und das Ganze langsam bis zum Aufhören der Gasentw., dann nach Bedarf stärker erhitzt. Das Oxalat zers. sich in Ggw. des Öls oder anderer Fettkörper schon bei 150°

unter Freiwerden von Kohlenoxyd u. Kohlensäure, weshalb vorsichtig erhitzt w
muſs, um ein Überschäumen der M. zu verhindern. Die auf diese Weise behan
Öle sollen sich CASTELAZ's Angaben durch schöne Farbe und ihre sonstigen E
schaften vor den mit anderen Mitteln dargestellten auszeichnen; von letzteren
Bleioxyd, essigsaures Blei, Mangansuperoxyd, schwefelsaures, borsaures u. essig
Mangan kein so gutes Prod. liefern, wie das beschriebene Manganoxalat. — Es
zu wünschen, daſs einheimische Interessenten sich durch eigene Versa. von dem
des neuen Verfahrens überzeugen würden. (PNo. **44**. 190—91.) ARENDT

R. Kayser, *Lösungsmittel für Kautschuk zur Herstellung von Kautschuklö*
Die seither verwendeten Lösungsmittel für Kautschuk, wie Terpentinöl, B
Schwefelkohlenstoff u. a. besaſsen entweder nur einen geringen Grad von Lö
fähigkeit, oder aber die erhaltenen Lösungen lieſsen sich nicht ohne ein Entz
von Ausscheidungen mit fetten Lacken, Leinölfirnis, Terpentinölharzlacken mi
Vergleichende Versuche des Vf's. ergaben, daſs von allen angewendeten Lösung
teln das leichte Campheröl als das beste Lösungsmittel für Kautschuk zu betra
ist. Man verfährt zur Herstellung einer Lösung von Kautschuk in Campher
folgender Weise: 30 g besten Parakautschuk zerschneidet man in kleine St
welche sonst ziemlich mühsame Operation dadurch wesentlich erleichtert wird,
man das Messer vor jedem Schnitte in W. taucht. Den zerschnittenen Kaut
übergieſst man in einer weithalsigen Flasche mit 1 l Camphoröl und läſst die Fl
mit einem Kork lose verschlossen, unter täglich wiederholtem Schütteln einige
in einem mäſsig warmen Raume — jedoch nicht in der Sonne — stehen. Man
hält so eine dicke Fl., welche man durch Leinwand preſst, um ungelöst gebli
Substanzen, mechanische Verunreinigungen u. dergl. zu entfernen.

Die durchgepreſste Kautschuklsg. stellt eine dickflüssige, fast klare Substanz
und kann schon für sich als Firnis und Bindemittel für Farben verwendet wer
besonders zweckmäſsig jedoch erwies sich ein Zusatz derselben zu Leinölfirnis,
pentinöllacken und Kopallack, mit welchen sich die wie beschrieben darges
Kautschuklösung in beliebigen Verhältnissen mischen läſst. Die mittels Zusatz
Kautschuk dargestellten Firnisse zeigen nach dem Trocknen sowohl für sich, als
Farben gemischt, einen wesentlich höheren Grad von Zähigkeit, Elastizität
Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien sowohl als gegen chemische Age
wie Säuren und Alkalien etc., als ohne einen solchen Zusatz. (BIGw. **21**. 479—
ARENDT

Patente.

K. Oehler, Offenbach a/M. *Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe.* Ora
farbene Azofarbstoffe werden nach dem in dem Patente Nr. 31 658 und dessen
satzpatent Nr. 44 797 geschützten, aber in der Weise abgeänderten Verfahren erha
daſs Tetrazoditolyl, anstatt, wie im Patent Nr. 44 797, mit 1 Mol. Salicylsäure,
1 Mol. o- oder m-Kresolcarbonsäure kombiniert wird und als zweite Kompone
anstatt der im Patent Nr. 44 797 genannten Amine Toluylendiaminsulfosäure be
wird. (Pbl. **10**. 345; DRP. 47 235. 25/4. 88.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung
blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaues.* Durch Erhitzen
im Hauptpatente beschriebenen Alizaringrüns mit niedrigprozentiger, rauchen
Schwefelsäure (8—10% Anhydrid) auf ungefähr 130° bis zum Löslichwerden in
wird Alizaringrünsulfosäure erhalten. Dieselbe bildet kleine, metallglänzende Nad
welche sich in W. mit blaugrüner Farbe lösen, und hat mit dem Blaugrün des Ha
patentes groſse Ähnlichkeit.

Steigert man bei der im Hauptpatente beschriebenen Darst. des Alizaringrüns die Temperatur schliefslich auf 200—210°, so geht die violette Färbung der Schmelze in ein reines Indigoblau über. Beim Eingiefsen in W. scheidet sich das Alizarinindigblau aus; dasselbe bildet ein violettes, metallglänzendes Pulver, welches im Gegensatze zum Alizarin in kochendem W. ganz unl. ist.

Sowohl die Alizaringrünsulfosäure wie das Alizarinindigblau lassen sich durch Behandlung mit Alkalidisulfiten in wasserlösliche Sulfitverbb. überführen. (Pbl. **10**. 345; DRP. 47 252. 20/10. 88. — Zus.-Pat. zu 46 654; **89**. I. 855.)

Ch. S. Bedford, Leeds, England. *Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Disazoverbindungen auf Gelbholzextrakt.* Geschnittenes oder geraspeltes Gelbholz wird am besten unter Zusatz von 3% kryst. Soda mit W. extrahiert. Nach dem Abkühlen wird zu diesem Extrakte eine Lsg. von Disazobenzol-, Disazotoluol-, Disazoxylol-, Disazonaphtalinchlorid, -sulfat, -nitrat oder -sulfosäure unter Zusatz von Alkali hinzugefügt, wobei sich der Farbstoff ausscheidet. Der in der Filterpresse als steife Paste angesammelte Nd. wird entweder in dieser Form benutzt oder nach Zusatz von etwas Alkali behufs Löslichmachung getrocknet und gemahlen.

Diese Farbstoffe können auch in der Faser erzeugt werden, indem man letztere abwechselnd in die Disazo- und in die Gelbholzlösung eintaucht. (Pbl. **10**. 345; DRP. 47 274. 2/5. 88.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel. *Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus dem Äthylenäther des p-Amidophenols.* Der Äthylenäther des p-Amidophenols wird mit Hilfe von salpetriger Säure leicht in eine Disazoverb. übergeführt, welche sich mit Salicylsäure zu einem schwefelgelben, mit Naphtionsäure oder β-Naphtylaminmonosulfosäuren zu orangebraunen und mit SCHÄFFER'scher β-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtol-δ-monosulfosäure zu roten Farbstoffen vereinigt, welche ungebeizte Baumwolle anfärben. (Pbl. **10**. 361; DRP. 47 301. 2/11. 88.)

H. Erdmann, Halle a. S. *Färben von Haaren und Federn.* Um Haare und Federn zu färben, werden dieselben zunächst mit einer wss. oder alkoh. Lsg. von p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin (F. 41°), Tolylen-p-diamin (F. 65°) oder 1—5 Naphtylendiamin (F. 188—190°) durchtränkt und dann der langsamen Oxydation durch den Sauerstoff der Luft oder durch Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid, übermangansaure Salze, unterchlorigsaure Salze oder Kaliumdichromat überlassen.

Je nach der Wahl des Oxydationsmittels und der Konzentration der Lsgg. ist die erzielte Farbe hell oder dunkel, sie variiert vom hellsten Blond bis zum tiefsten Blauschwarz. (Pbl. **10**. 343; DRP. 47 349. 26/10. 88.)

Dehnst, Köln-Nippes. *Reinigung von Rohnaphtalin.* Die Verunreinigungen des Rohnaphtalins, welche dasselbe zur Darst. von chemischen Präparaten ungeeignet machen, lassen sich durch Behandlung mit Schwefel in der Siedehitze (170—175°) in hochsiedende Körper überführen und dann leicht von dem Naphtalin, welches hierbei unverändert bleibt, durch Destillation trennen. Je nach der Reinheit des Rohnaphtalins schwankt die Menge des Schwefels zwischen $^1/_2$ und 1% vom Gewicht des zu reinigenden Naphtalins. (Pbl. **10**. 361; DRP. 47 364. 3/10. 88.)

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Darstellung von Schwefelderivaten der p-Diamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.* Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 46 805 einerseits die Thiosulfosäure des Amidodimethylanilins durch die Amidodiäthylanilinthiosulfosäure, andererseits event. auch noch das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, o-Toluidin oder α-Toluylendiamin (F. 99°), so erhält man eine Reihe schwefelhaltiger grüner Indamine, welche sich in ihrer Zus. und ihren Eigenschaften dem Indamin $C_{16}H_{18}N_2S_2O_3$ (+ $^1/_2$ aq.) anschliefsen, wie dieses in W. unl. sind und z. B. durch Kochen mit W. in Leucothioninderivate, durch Kochen mit Chlorzink und weiterem Oxydationsmittel in dem Methylenblau entsprechende Farbstoffe übergeführt werden. (Pbl. **10**. 361; DRP. 47 345. 7/2. 88. — Zus.-Pat. zu Nr. 46 805; **89**. I. 856.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Schwefelderivaten der p-Diamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.* Wenn das nach Anspruch 2 des Hauptpatentes erhaltene Sulfid in Benzol

oder anderen indifferenten Lösungsmitteln gelöst und der Luft ausgesetzt wird, scheidet sich ein in gelben Nadeln krystallisierendes Supersulfid aus.

Zur Darst. von Schwefelderivaten des p-Amidodiäthylanilins geht man zweckmäfsig von der Chlorzinkverb. dieses Körpers aus. Dieselbe wird in wss. Lsg. mit Thonerdesulfat versetzt, dann wird eine Lsg. von Natriumthiosulfat zugegeben und mit Kaliumdichromatlösung behandelt. Die diäthylierte Sulfosäure scheidet sich in harten Kryställchen ab. Das entsprechende Sulfid, sowie die wasserlöslichen Indone und die Analogen des Methylenblaues erhält man in gleicher Weise wie bei den entsprechenden Verfahren des Hauptpatentes. (Pbl. **10.** 361; DRP. 47 374. 21/8. 88. Zus.-Pat. zu 45 839; **89.** I. 560.)

Notizen.

C. Soldani, *Düngung des Mais.* (Staz. **16.** 141; Bied. **18.** 453.)

J. Raulin, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung der verschiedenen Phosphate auf die Kultur der Cerealien.* (J. d'agriculture pratique, 1889. I. Bied. **18.** 446.)

Schmidt, *Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelsorten.* (Landw. Cbl. f. Prov. Posen. **16.** 267; Bied. **18.** 429—30.)

Tollinger, *Über Kartoffelanbauversuche.* (Tiroler landw. Blätter **8.** 77; Bied. **18.** 428—29.)

J. Morávek, *Über Kopfdüngung mit Chilisalpeter zu Rüben.* (Österr. landw. Wchbl. 1889. 11; Bied. **18.** 421.)

G. Thoms, *Über vergleichende Düngungsversuche zu Roggen, Gerste und Hafer.* (Riga. Verl. v. A. Stieda, 1888. 37 Seiten u. Tabellen; Bied. 18. 420—21.)

Kuthe, *Über Düngungsversuche mit verschiedenen Phosphaten und Chilisalpeter zu Zuckerrüben.* (Königsberger land- und forstwirtschaftl. Ztg. **24.** 27; Bied. **18.** 419—20.)

C. A. Ebermann, *Versuche über den Anbauwert verschiedener Zuckerrübenvarietäten.* (Magdeb. Ztg. 1889. Nr. 4; Bied. **18.** 403—4.)

C. v. Eckenbecher, *Bericht über die Anbauversuche der deutschen Kartoffelkultur-Versuchsstation im Jahre 1888.* (ZSp. 1889. Ergänzungsheft. 29 Seiten. Bied. **18.** 397—403.)

Köngl. Dänische Landwirtschafts-Gesellschaft, *Weizenkulturversuche.* (Durch Bied. **18.** 387—97.)

A. Zava, *Abgerahmte Milch zur Aufzucht von Kälbern.* (Staz. VXI. Bied. **18.** 383—85.)

H. F. Moore, *Erfahrungen aus der Praxis über die Zubereitung des Futters.* (J. of the Royal agric. soc. **24.** II. 447; Bied. **18.** 382—83.)

F. G. Budweiss, *Der Einfluſs der Phosphorsäure- und Stickstoffdüngung auf die Gröſsenverhältnisse der Zuckerrübe.* (Wiener landwirtsch. Presse 1888. Bied. **18.** 379—81.)

P. Budrin, *Düngungsversuche auf freiem Felde und in Gefäſsen.* (Bied. **18.** 375—79.)

A. Gretél, *Ein Versuch zur Konservierung von Grünfutter mittels Schwefelkohlenstoff.* (MZ. **18.** 245; Bied. **18.** 502.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 11. 14. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Richarz, *Über das elektromotorische Verhalten von Platin in Überschwefelsäure und über die galvanische Polarisation bei der Bildung derselben.* Wenn der bei der elektrolytischen Polarisation stattfindende chemische Prozeſs umkehrbar ist, so muſs die elektromotorische Gegenkraft derselben, wie aus HELMHOLTZ's Theorie der galvanischen Elemente zu folgern ist, gleich der Spannung eines Elementes sein, in welchem der Prozeſs der umgekehrte ist. Unter der Annahme, daſs die Elektrolyse der Schwefelsäure so vor sich gehen könnte, daſs sich an der Kathode ausschlieſslich Überschwefelsäurehydrat, $H_2S_2O_8$, bildet, an der Anode H aber nur in so geringen Mengen entsteht, daſs es in der Fl. gel. bleibt, müſste die Polarisation gleich der Spannung eines Elementes sein, welches von zwei Platinelektroden gebildet ist, die in Überschwefelsäure, resp. in mit H gesättigte Schwefelsäure tauchen, und die Polarisation an der Kathode allein müſste gleich der Spannung eines Elementes von dem Schema Pt, Schwefelsäure, Überschwefelsäure, Pt sein. Vf. bestimmte nun die elektromotorischen Kräfte folgender Kombinationen:

$Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4, H_2S_2O_8, Pt$ = 0,75 DANIELL
$Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4, Pt$ = 0,09—0,23 DANIELL
$Zn, H_2SO_4, H_2S_2O_8, Pt$ = 2,06 DANIELL
Zn, H_2SO_4, Pt = 1,31—1,54 DANIELL.

Nimmt man je die beiden ersten und letzten Kombinationen zusammen, so berechnet sich die elektromotorische Kraft des Elementes

$$Pt,H_2SO_4,H_2S_2O_8,Pt$$

zu etwa 0,61 DANIELL. Die Polarisation an der Anode bei der Bild. von Überschwefelsäure muſs also mindestens 0,61 DANIELL betragen; sie kann aber auch gröſser sein, da die Bedingung der Umkehrbarkeit nur teilweise erfüllt ist. Unter Annahme der Gültigkeit der THOMSON'schen Regel würde aus der bei dem elektrolytischen Prozesse stattfindenden Wärmetönung sich dieselbe zu 0,56 DANIELL berechnen. Vf. ist der Ansicht, daſs Überschwefelsäure bei der Elektrolyse primär entsteht, während Wasserstoffsuperoxyd (**88**. 884) sekundär durch Zerfall der primär gebildeten Überschwefelsäure erzeugt wird, daher auch an der Stromerregung sich nicht beteiligt. (ZP. **4**. 18—30. 23/7. Berlin.) NERNST.

Sigmund Feitler, *Über Molekularvolume aromatischer Verbindungen.* Nach der von NEUBECK (**88**. 214) angewandten Methode hat Vf. die Molekularvolume von Chlor-, Brom- und Jodbenzol, sowie der o-, m- und p-Cl- und Br-Substitutionsprodd. des Toluols mit groſser Genauigkeit bei Drucken gemessen, die von 160—760 mm variieren. Wegen der Herstellung der Präparate sei auf das Original verwiesen. Die graphische Darst. der Molekularvolume in ihrer Abhängigkeit vom Druck liefert für die untersuchten Verbb. ziemlich genau parallel verlaufende Kurven; mit wachsendem Drucke steigt das Molekularvolum, aber nicht so rasch wie jener. Bei den drei isomeren Cl- und Br-Toluolen hat die o-Verb. überall das kleinste, die p-Verb. das gröſste Molekularvolum; dasjenige der m-Verb. liegt dazwischen, aber viel näher der p- wie der o-Verb. Ähnliche Verhältnisse fand auch NEUBECK, und scheint dies Verhalten ein allgemeines zu sein. Das Molekularvolum derselben Gruppe ist in den

verschiedenen Verbb. verschieden; bei der Diskussion seiner, sowie NEUBECK's Zahlen findet Vf., daſs die Substitution der Amido-, Chlor-, Methyl-, Brom- und Nitrogruppe im Toluol in der o-Stellung stets eine Verkleinerung des Volums dieser Gruppe minus Wasserstoff zur Folge hat. Wenn man als Vergleichspunkte diejenigen gleicher Temperatur (HORSTMANN) anstatt gleichen Druckes (KOPP) wählt, so bleiben die Beziehungen im wesentlichen erhalten; Vf. schlägt vor, zwar die von KOPP angewendete Vergleichungsweise beizubehalten, als Normaldruck aber nicht den einer Atmosphäre, sondern einen niedrigeren, etwa 100—200 mm zu wählen, wobei wahrscheinlich sowohl die von KOPP aufgefundenen, wie die von HORSTMANN für niedere Temperatur berechneten Regelmäſsigkeiten hervortreten würden. (ZP. **4**. 66—88. 23/7. Tübingen.) NERNST.

Svante Arrhenius, *Über die Dissociationswärme und den Einfluſs der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte.* Vf. hat für eine Anzahl Elektrolyte die Leitungsvermögen bei 18 und 52° gemessen und so den Temperaturkoeffizienten innerhalb dieser Temperaturgrenzen berechnet. Da man bekanntlich aus dem Leitungsvermögen den Dissociationsgrad der Elektrolyte findet, und da nach den Unterss. von OSTWALD (**88**. 269. 847), und VANT' HOFF (**88**. 1523) die Dissociationsgesetze auch für die elektrolytische Dissociation gültig sind, so steht der Temperaturkoeffizient der Elektrolyte mit ihrer Dissociationswärme im innigsten Zusammenhange. Derselbe setzt sich nämlich aus zwei Teilen zusammen, von denen der eine auf der Änderung der Ionenbeweglichkeiten mit der Temperatur beruht: der andere, hier in betracht kommende besteht darin, daſs die Anzahl der leitenden (aktiven) Ionen von der Temperatur abhängig ist. Vf. zeigt nun, wie man letzteren gesondert bestimmen, und wie man aus ihm die Dissociationswärme, d. h. diejenige Wärmemenge berechnen kann, die beim Zerfall eines Moleküls in seine Ionen frei, resp. gebunden wird. In der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle der gewöhnlichen Dissociation ist dieselbe bekanntlich positiv, d. h. um einen Körper zu dissocieren, muſs ihm Wärme zugeführt werden. Anders aber ist es auffallender Weise bei der elektrolytischen Dissociation, wo Vf. eine groſse Anzahl Fälle negativer Dissociationswärmen konstatiert. So findet er für einige schwache Säuren folgende Wärmemengen W in g-cal., die beim Zerfall eines g-Moleküls gebunden werden:

	W		W
CH_3COOH	+ 220	$CHCl_2COOH$	−2240
C_2H_5COOH	+ 50	H_3PO_4	−1820
C_3H_7COOH	− 320	$HOPOH_2$	−3630
$C_2H_4(COOH)_2$	+1040	HFl	−2960.

Die Zahlen gelten für etwa 35°. Wenn W positiv ist, so wird mit steigender Temperatur nach den Dissociationsgesetzen bekanntlich die Dissociation eine vollständigere; im anderen Falle geht sie zurück.

Auch für eine Anzahl stark dissociierter Salze hat Vf. die Dissociationswärme berechnet; da aber aus noch unbekannten Ursachen diese sich nicht unter das OSTWALD'sche Gesetz unterordnen, so kommt diesen Zahlen geringere Sicherheit zu.

Nachdem so die Kenntnis von W gewonnen ist, wird es ermöglicht, die *Neutralisationswärme*, die bei der Vereinigung von Base und Säure zum Salze frei wird, zu berechnen. Dieselbe besteht nämlich erstens aus der Verbindungswärme der beiden Ionen H und OH zu Wasser, die anderweitig (**89**. II. 280) bekannt ist; zweitens aus den Dissociationswärmen der Säure und Basis, die aus der elektrischen Leitfähigkeit auf dem oben angedeuteten Wege vom Vf. erhalten worden sind. Thatsächlich stimmt die so berechnete Neutralisationswärme mit der von THOMSEN experimentell gefundenen gut überein, wie Vf. an einer Anzahl von Beispielen nachweist. Das früher so unerklärliche Resultat, daſs mehrere schwache Säuren, wie HFl, $HOPOH_2$ eine gröſsere Neutralisationswärme als die starken Säure, wie z. B. HCl, besitzen, findet

hier seine vollständige Erklärung; die bezeichneten Säuren besitzen eben eine negative Dissociationswärme, d. h. wenn sie sich dissociieren, um sich mit der Base zu vereinigen, wird eine nicht unbeträchtliche Wärmemenge entwickelt.

Bei Elektrolyten, die eine negative Dissociationswärme besitzen, nimmt, wie oben erwähnt, mit steigender Temperatur die Anzahl der dissociierten Ionen ab, und aus diesem Grunde wird auch das Leitungsvermögen kleiner; andererseits aber wird dasselbe durch den Umstand vergröfsert, dafs die Ionenbeweglichkeiten mit wachsender Temperatur zunehmen. Es kann nun vorkommen, dafs die erstere Wirkung die letztere überwiegt, d. h. dafs *der Elektrolyt mit steigender Temperatur eine geringere Leitfähigkeit bekommt.* Bisher hat man an Elektrolyten negative Temperaturkoeffizienten noch nicht beobachtet; an der Hand seiner Theorie gelang es dem Vf. nun in der That, solche bei der unterphosphorigen Säure und Phosphorsäure aufzufinden, deren *Leitungsvermögen*, wie aus der Theorie berechnet, *bei 55°, resp. 78° ein Maximum erreicht, um dann abzunehmen.* Hiermit ist ein neuer glänzender Erfolg der Dissociationstheorie zu verzeichnen. (ZP. **4**. 96—116. 23/7. [Juni.] Physik. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

J. Setschenow, *Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure.* (Vorläufige Mitteilung). Salzlsgg. absorbieren CO_2 sämtlich (einige Fälle geringer Konzentration ausgenommen), schwächer als reines W. Die Beobachtungen lassen sich durch eine Gleichung von der Formel:

$$y = ae^{-\frac{k}{x}}$$

wiedergeben; darin bedeutet y den Absorptionskoeffizienten der Salzlsg., a den des W. bei gleicher Temperatur; e die Basis der natürlichen Logarithmen, x das Volum der Lsg., die ein Äquivalent gel. enthält, und k eine Konstante. Doch gilt obiges numerische Gesetz nicht in allen Fällen; so besitzt z. B. im Widerspruche mit obiger Formel eine 0,6%ige Kochsalzlsg. einen gröfseren Absorptionskoeffizienten als W. Die Absorption eines Gases durch eine Lsg. betrachtet Vf. als einen Zersetzungsvorgang, bei dem Salz und Gas um das W. konkurrieren; eine Salzlsg. wird als eine Art sehr schwacher chemischer Verb. zwischen Salz und W. angesehen. Bei gleicher Base wird die CO_2 von den Sulfaten am schwächsten absorbiert; es folgen die Chloride und hierauf die Sulfate. Bei gleicher Säure absorbieren die Salze des Natriums am schwächsten; stärker der Reihe nach die des Kaliums und des Ammoniums. In beiden Fällen sind natürlich äquivalente Lsgg. miteinander zu vergleichen. (ZP. **4**. 117 bis 125. 23/7. Petersburg.) NERNST.

S. U. Pickering, *Die Natur der Lösungen.* Von den Hydraten der Schwefelsäure, deren Ggw. in Lsgg. Vf. aus dem Studium ihrer Dichte und ihrer Lösungswärme vorausgesagt hat (**89**. II. 14), ist es ihm gelungen, das Hydrat $H_2SO_4 + 4H_2O$ in krystallinischer Form darzustellen. Dasselbe hat den festen F.—25°, welcher durch einen Überschufs von W. oder von H_2SO_4 erheblich herabgedrückt wird. Dafs eines der Hydrate mit 2, 4, 5 oder 9 Teilen Wasser würde isoliert werden können, war aus dem Studium der E. von H_2SO_4-lsgg. wahrscheinlich; die Natur der die E. von Lsgg., aus denen das Tetrahydrat krystallisiert, repräsentierenden Kurven macht es unwahrscheinlich, dafs noch ein ferneres Hydrat wird isoliert werden können. (ChN. **60**. 68.) BODLÄNDER.

Friedrich C. G. Müller, *Neue Versuche zur Demonstration der Wirkungsweise von Sprengstoffen.* Man erhitzt in einem mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen Reagensglase 10 g Salpeter mit 1 g Holzkohle. Das sofort entweichende Gas — 1,8 l — wird in einer Glasglocke über W. aufgefangen; fügt man Kali dazu, so werden $^3/_5$ des Gasgemisches absorbiert, entsprechend der Gleichung: $4KNO_3 + 5C = 2N_2 + 3CO_2 + 2K_2CO_3$. Läfst man durch die andere

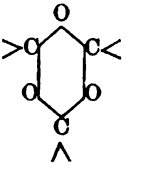
Bohrung des Stopfens HCl in das Reagensglas fliefsen, so kann man auch die … das Kali gebundene Kohlensäure entwickeln.

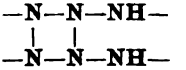
Zur Demonstration der Vorgänge bei der Explosion von Schiefspulver bringt … eine oben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossene Glasglocke … 1—1½ l Inhalt in W. In der Glocke schwimmt auf dem W. ein Holztäfelchen, … welchem sich 1 g eines Gemisches aus 8 Teilen Salpeter, 1 Teil Schwefel, 1 T… Holzkohlenpulver befindet. In der einen Bohrung des Stopfens befindet sich … glühende Sprengkohle, in der anderen ein durch einen Hahn verschliefsbares Gl… rohr. Man saugt durch letzteres die Luft aus der Glocke; infolgedessen steigt … W. in derselben in die Höhe und bringt das Pulver in Berührung mit der Spre… kohle. Die heifsen Explosionsgase verdrängen zuerst das W. ganz aus der Glo… und ziehen sich bald durch Abkühlung bis auf 150 ccm zusammen.

Um die Wirkung des Nitroglycerins zu zeigen, treibt man in eine 2 cm dic… 1 kg schwere Bleiplatte ein 4 mm breites, 6 mm tiefes Loch und füllt dieses … 1—2 Tropfen Sprengöl. Schlägt man mit einem Hammer auf die Öffnung, so w… unter heftiger Detonation eine halbkugelförmige Grube von etwa 15 mm Dur… messer in dem Blei hervorgebracht. (Z. f. phys. und chem. Unters. **1889**. II. 17… ChZ. **13**. Rep. 213.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Raphael Meldola und **F. W. Streatfeild**, *Das Molekulargewicht einiger po… merer Verbindungen, bestimmt nach Raoult's Methode.* Bei Unterss. des Molekul… gewichts einiger Diazoamidoverbb. nach der RAOULT'schen Methode erhielten … Zahlen, die zwar mit den gewöhnlich hierfür angenommenen übereinstimmen, ab… nur halb so grofs sind als diejenigen, die ihnen Vff. aus chemischen Gründen … schreiben. Da auch ANSCHÜTZ (**89**. I. 26) bei Unters. des Diacetyltraubensäu… dimethyläthers Zahlen erhielt, die mit der chemisch begründeten Annahme, dafs … Substanz im festen Zustande polymerisiert sei, nicht übereinstimmen, so prüfte … das Verhalten des Aldehyds, Metaldehyds und Paraldehyds bei Unterss. nach … RAOULT'schen Methode, um festzustellen, ob dieselbe auf Polymere anwendbar … Als Lösungsmittel für Aldehyd und Paraldehyd diente Bzl. Für ersteren ergab … das Molekulargewicht 54—57, statt 44, was wohl an einer Verunreinigung … Aldehyds durch eine Polymeres liegen mag. Für Paraldehyd ergab sich … des für $C_6H_{12}O_3$ berechneten Wertes 132, bei Lsg. in Bzl. 128—135, bei L… in Essigsäure 135—146. Metaldehyd ist im Bzl. nicht l.; die Lsg. in Essigsäu… ergab das Molekulargewicht 72,6, welches ungefähr mit der für $C_2H_4O + {}^1/_2C_2H_…$ berechneten Zahl 66 übereinstimmen würde. In W. gab Paraldehyd ganz unrege… mäfsige Zahlen. Die RAOULT'sche Methode scheint demnach nicht für alle Fälle v… Polymerie verwendbar zu sein. Es ist möglich, dafs der im Paraldehyd enth… tene Kern:

I 

II 

bei der Lösung beständiger ist, als der in den gemischten Diazoamidoverbb. en… haltene Ring II. (ChN. **60**. 66—67. 9./8.) BODLÄNDER.

A. Brunner, *Über eine neue Methode organischer Synthese.* Diese Methode beru… auf der Anwendung von unterschwefliger Säure, H_2SO_2, (Acide hydrosulfureux), dies…

mächtigen Reduktionsmittel, welches noch niemals für organische Synthesen angewendet worden ist. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sind sehr erfreulich und eröffnen ein weites Feld zu Studien. BRUNNER liefs bis jetzt die unterschwefligе Säure auf aromatische Nitroderivate, auf Aldehyde, Ketone und Säuren immer mit Erfolg einwirken. Bei der Einw. der unterschwefligen Säure auf Nitrobenzol im status nascens, indem die alk. Lsg. von Nitrobenzol zunächst mit schwefliger Säure gesättigt und hierauf Zinkstaub eingetragen wurde, erhielt BRUNNER ein in A. l. Zinksalz, welches in kleinen Prismen krystallisiert und mit Säuren schweflige Säure entwickelt. Seine Formel entspricht dem basischen Zinksalz der Amidobenzoldisufinsäure, $C_6H_3(NH_2)(SO_2ZnOH)_2$. Beim Erhitzen dieses Salzes bildet sich ein rotfärbender, schöner Stoff. Die nämliche Säure scheint auch zu entstehen, wenn man eine alk. Lsg. von schwefliger Säure mit Nitrobenzol in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt. Von dem Gedanken ausgehend, dafs in den Pflanzen die Reduktionsvorgänge in saurer Lsg. vor sich gehen, benutzte BRUNNER die schweflige Säure zunächst zum Studium ihrer Einw. auf die Fettsäuren. Läfst man eine Mischung von schwefliger Säure (wss. gesättigte Lsg.) mit 10% Ameisensäure auf Zinkstaub einwirken, filtriert und läfst krystallisieren, so bildet sich ein Zinksalz, welches mit wss. Säuren Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, mit konz. Schwefelsäure die nämlichen Gase und noch Formaldehyd entwickelt. Dieser letztere Körper scheint noch als solcher vorhanden zu sein, da die Verb. Quecksilberchlorid zu Calomel, Silbernitrat zu metall. Silber reduziert. Es bildet mit Eisenperchlorid eine rote Fl. (ein Teil der Ameisensäure scheint in Weinsäure überzugehen). Eine charakteristische Erscheinung zeigte sich, als man den Schwefel bestimmen wollte. Nach dem Schmelzen der Substanz mit Salpeter und Soda giebt nämlich Chlorbarium keinen Niederschlag von Bariumsulfat, und wenn man nun Nitroprussidnatrium hinzugiebt, erscheint eine prachtvoll chromgelbe Farbe und nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag. Dieselbe Rk. entsteht nach dem Calcinieren mit metall. Natrium, während Schwefelsilber' entsteht, wenn man das Zinksalz auf einem Silberblech mit Kaliumhydroxyd erhitzt. Diese sonderbare Rk. ist um so merkwürdiger, als das homologe Salz, welches durch Einw. von unterschwefliger Säure auf Essigsäure erhalten wird und in Prismen krystallisiert, alle Rkk. des Schwefels zeigt. Vf. behält sich dieses Arbeitsgebiet vor, um die die Einw. der unterschwefligen Säure auf Fettsäuren, Früchtesäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, ferner auf Zuckerarten, andere Kohlenhydrate und andere aromatische Derivate (Nitro- und Nitrosoderivate, Alkohole, Säuren) zu studieren. Weiter bemerkt Vf., dafs Aldehyd und Aceton schon in wss. Lsg. und bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure reagieren, und behält sich auch dieses Gebiet vor. (Soc. vaudoise des sc. nat. Lausanne. [5/6.]; AGen. **22.** 71—72.) WACHTER.

V. Auger und **A. Béhal**, *Neue Darstellungsmethode für Acetylchlorid und Monochloressigsäure.* Schwefeltetrachlorid reagiert auf Essigsäure nach der Gleichung: $SCl_4 + 2CH_3CO_2H = SO_2 + 2HCl + 2CH_3COCl$. Man bringt in einen Kolben 1 Mol. Schwefel oder Schwefelprotochlorid und 2 Mol. krystallisierte Essigsäure. Dann leitet man einen Chlorstrom in das Gemenge, wobei der Kolben durch Eis und Salz abgekühlt wird. Sobald kein Cl mehr absorbiert wird, läfst man den Kolben langsam auf die gewöhnliche Temperatur erkalten, destilliert an einem guten Kühler und fängt das Destillat in einer mit Eis umgebenen Vorlage auf. Es entwickeln sich Ströme von HCl und SO_2, welche eine beträchtliche Menge Acetylchlorid mit fortführen. Man rektifiziert die vor 60° destillierende Fl. und befreit sie von einem darin enthaltenen sulfurierten Prod., indem man mit Hg oder besser mit pulverförmigem Cu schüttelt. Bei der Destillation geht dann reines Acetylchlorid über. Die Ausbeute daran ist nicht sehr grofs, von 600 g Säure 500 g Chlorid, doch würde die Anwendung eines besseren Kühlrohres noch die Ausbeute steigern.

Die Rk. vollzieht sich in anderer Weise, wenn man das Cl statt in der Kälte in

das sd. Gemenge von Essigsäure und Schwefel einleitet. Das Hauptprod. ist nun mehr Monochloressigsäure, vermischt mit etwas Acetylchlorid. Die Absorption d Cl ist selbst für einen sehr starken Cl-Strom vollständig. Vff. konnten 800 g Sä in weniger als 12 Stunden chlorieren mit einer Ausbeute von etwa 1 kg Monochl essigsäure. Dichloressigsäure bildet sich dabei, wenn überhaupt, nur in Spur (BPar. [3.] **2**. 144. 5/8.) SACHSSE.

Carl Hell und **M. Rothberg**, *Über eine neue Bildungsweise der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.* Isobutylen wird in das Bromid, dieses in d Cyanid übergeführt, welches mit dem *Nitril* der as-*Dimethylbernsteinsäure* identis ist. Die Ausbeute an Nitril ist sehr gering teils infolge Abspaltung von HBr durc das CNK und dadurch bewirkte Bildung vom Bromisobutylen, teils infolge Bildu von Kondensationsprodd., deren Entstehung durch den elektronegativen Charakter d Cyanüre (Auftreten von Metallderivaten) bedingt ist.

Isobutylencyanid $(CH_3)_2.C<^{CN}_{CH_2.CN}$. K. 218—220°, bei der Darst. ist die An wendung von Wärme zu vermeiden. (B. **22**. 1737—42. 22/7. [3/7.] Stuttgart. Org Lab. d. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff und **P. Walden**, *Über disubstituierte Bernsteinsäuren I.* Vff haben die Unters. der Weinsäuren begonnen, bezeichnen die optisch-aktiven m Rechts u. Links, dagegen die inaktiven mit „Anti" u. „Para", im gleichen Sinne w für die Dimethylbernsteinsäuren geschehen (vergl. die Figuren **87**. 1552). Demna ist Antisäure die bisherige Mesosäure, Parasäure die Traubensäure. Mesoverbb. s die Substanzen, welche ebenfalls entgegengesetzte Bindungsfolge haben, aber nic durch intramolekulare Kompensation, sondern durch Kombination der Moleküle i aktiv sind.

Für die Weinsäuren finden Vff.

	Erweichen.	Schmelzen.	Tropfenbild.	Klar.	Zers.
Rechtsweins. u. Linksweins.	163—167°	167—169°	168—170°	170—170,5°	168—170°
Parasäure (Traubensäure) .	200—203°	204—205°	205- 206°	203—206,5°	203—206°
Antisäure (Mesosäure) . .	135—136°	139—140°	142,5-143°	142,5—143°	143°

Es beträgt ferner die Löslichkeit für je 1 Teil der Säuren bei 15° und saure Kalisalze bei 19°.

Rechtssäure	0,76	187
Linkssäure	0,76	187
Parasäure	5,85	180
Antisäure	0,80	8

Dargestellt wurden neu s-Äthylmethylbernsteinsäure u. s-Benzyläthylbernsteinsäure *s-Methyläthylbernsteinsäure*, F. 168,5°, aus *Methylbutenyltricarbonsäureester*, K. 270°, D^{15}_{15}. 1,0603 durch Verseifung mit H_2SO_4; *s-Benzyläthylbernsteinsäureester*, F. 153—155° aus *Benzylbutenyltricarbonsäureester*, K_{45}. 248°, D^{19}_{19}. 1,0925 durch Verseifen mit alkohol. KHO. (B. **22**. 1812—18. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff u. **P. Walden**, *Über disubstituierte Bernsteinsäuren II.* Vff. untersuchten das Leitvermögen von:

	$\mu\infty$	K.		$\mu\infty$	K.
1. *Rechtsweinsäure*	357	0,097	7. *Antidimethylbernsteinsäure*, F. 120°	353	0,012
2. *Linksweinsäure*	357	0,097	8. *Paradimethylbernsteinsäure*, F. 194°	353	0,019
3. *Paraweinsäure*	357	0,097	9. *s-Benzyläthylbernsteinsäure*	350	0,032
4. *Antiweinsäure*	357	0,060			
5. *Äthylbernsteinsäure*, F. 98°	353	0,0083			
6. *Äthylmethylbernsteinsäure*, F. 168,5°	352	0,0206			

Ferner der *sauren K-Salze von Rechts-, Links-, Paraweinsäure*, welche identisch leiten und von *saurem antiweinsauren Kali*, welches geringere (μ_{32} 89 statt 95) Leitfähigkeit zeigt. Für die substituierten Bernsteinsäuren ergiebt sich die Reihe:

		K.	F.
1. Bernsteinsäure	$C_2H_2(COOH)_2$ +	0,00665	180
2. Äthylbernsteinsäure	$H.C_2H_5$	0,0083	98
3. Brenzweinsäure	$H.CH_3$	0,0086	112
4. Antidimethylbernsteinsäure	$CH_3.CH_3$	0,0122	120
5. Paradimethylbernsteinsäure	$CH_3.CH_3$	0,0190	194
6. Methyläthylbernsteinsäure	$CH_3.C_2H_5$	0,0206	168,5
7. Paradiäthylbernsteinsäure	$C_2H_5.C_2H_5$	0,0245	192
8. Benzyläthylbernsteinsäure	$C_7H_7.C_2H_5$	0,0262	154
9. Antidiäthylbernsteinsäure	$C_2H_5.C_2H_5$	0,0343	128
10. Äpfelsäure	$H.OH$	0,0395	?
11. Antiweinsäure	$OH.OH$	0,0600	140—143
12. Rechts-, Links-, Paraweinsäure	$OH.OH$	0,0970	170, bez. 205—206

Bemerkenswert erscheint die Anlehnung der Dimethylbernsteinsäuren an die Weinsäuren statt an die Diäthylbernsteinsäuren. Die Dimethylbernsteinsäuren zur definitiven Entscheidung über ihre Struktur in optisch-aktive zu spalten, ist noch nicht gelungen, die Pilzspaltung gab negatives Resultat. Beide Säuren können für sich Penicillium glaucum nicht ernähren, bei Ggw. von Ammoniumacetat zerfallen beide. Es scheinen in der That nur Substanzen gespalten zu werden, welche Hydroxyl- oder Amidogruppen am asymmetrischen c-Atom enthalten. (B. **22**. 1819—22. 22/7. [3/7.] Riga. Polytech.) WAGNER.

H. Malbot, *Darstellung von Isobutyl-, Propyl-, Allyl- und Äthylchlorid und von Isobutyljodid.* Vf. hat das *Isobutylchlorid* rasch und in grofser Ausbeute erhalten, indem er ebenso wie beim Amylchlorid (**89**. I. 26) verfuhr, d. h. indem er Isobutylalkohol mit HCl sättigte und mit einer starken Dosis konz. Salzsäure auf 120—130° erhitzte. Wenn man nur mit HCl gesättigten Isobutylalkohol auf 100° erhitzt, so dauert die Operation drei Tage, und es bleibt viel nichtätherisierter A. zurück, während man nach der eben gegebenen Vorschrift dem Volum nach fast ebensoviel Chlorid erhält, als man A. angewandt. Das erhaltene Chlorid ist mit etwas Trimethylcarbinolchlorid und mit Chlorhydraten von Polybutylenen verunreinigt, von denen es aber leicht getrennt werden kann. Das *Propylchlorid* wird in derselben Weise dargestellt, die Umwandlung des Propylalkohols ist vollständig, und das Prod. fast neutral, obwohl die wss. Schicht stark sauer ist. Beinahe dieselbe Ausbeute erhält man, wenn man Propylalkohol direkt mit einer hinreichenden Menge wss. HCl erhitzt. Auch *Allylchlorid* erhält man auf diese Weise rasch und in grofsen Mengen.

Was die Darst. des *Äthylchlorids* anlangt, so hat man dafür gute Methoden. Aus theoret. Interesse untersuchte Vf. indes, ob der Äthylalkohol sein Äq. HCl l. könne, und welchen Einfluſs ein Zusatz von HCl auf die Schnelligkeit und Grenze der Ätherifikation haben würde. Erstere Frage wurde durch den Versuch mit A. von 95% verneinend entschieden. Setzt man, wie in den vorigen Fällen, noch wss. HCl zu, so ist die Rk. ebenso energisch wie bei diesen, wobei Vf. nur auf 90—105° erhitzte. Das Volum des erhaltenen Äthylchlorids war genau dem des ursprünglichen A. gleich.

Das *Isobutyljodid* wurde nach dem Verfahren von PERSONNE unter Anwendung von 100 ccm Isobutylalkohol, 10 g rotem Phosphor und 100 g Jod dargestellt. Das Prod. besteht aus einem Gemenge von Isobutyljodid und Isobutylalkohol, die durch Destillation schwer zu trennen sind. Man entfernt aber den letzteren leicht, wenn man das Gemenge mit seinem Volum starker HCl wäscht. Das Isobutyljodid wird

dann mit Soda und W. gewaschen. Das W. trennt sich leicht, dank der Abwesenheit von Alkohol, so daſs man Trocknungsmittel nicht anzuwenden braucht. Das so erhaltene Isobutyljodid hat ein D^{20}. 1,63 und geht zwischen 117—119° über. (BPar. [3.] **2**. 13—38. 5/8.) SACHSSE.

S. Levy und **A. Curchod**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.* Neben der schon beschriebenen p-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(CO_2H)_2$, bildet sich bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther die p-Dioxyterephtalsäure HERMANN's $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$. Aus dieser Thatsache ergiebt sich, daſs PCl_5 auf zweierlei Weise auf den betr. Ä. reagiert. Es verhält sich diesem Körper gegenüber sowohl als chlorierendes, als auch als wasserentziehendes Mittel. Phosphorpentachlorid wirkt in gleicher Weise auf p-Dichlordihydroterephthalsäure, als auch auf ihren Methyläther wasserentziehend. Es führt den ersten Körper in das Chlorür der p-Dichlorterephtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COCl)_2$, (F. 80,5—81°, monosymm. Krystalle), den zweiten in p-Dichlorterephtalsäuremethyläther (F. 136°) über. Das Amid der p-Dichlorterephtalsäure, erhalten durch Einw. von Ammoniak auf das Chlorür, krystallisiert aus W. in farblosen Nadeln, welche bei 300° noch nicht schm. Mit Natriumamalgam behandelt, wird die p-Dichlordihydroterephtalsäure sofort reduziert. LEVY und CURCHOD haben aus letzterem Reaktionsprodukt die Dihydroterephtalsäure (1,4) BAEYER's und Salicylsäure gewonnen. (Soc. de Chim. de Genève. [7/6.]; AGen. **22**. 78—79.) WACHTER.

S. Levy und **E. Sidler**, *Über die Kondensation des Acetessigäthers und des Toluchinons mittels Chlorzink.* Bei der Kondensation von Acetessigäther und des Toluchinons mittels Chlorzink entstehen zwei isomere Säuren der Formel $C_{12}H_{14}O_4$, welche durch Ligroin getrennt wurden. Die erste, welche in diesem Lösungsmittel unl. ist, kann durch Krystallisation aus Aceton gereinigt werden und schm. bei 173°. Sie wird leicht durch wss. Natronlauge verseift, indem sie eine Säure $C_{11}H_{10}O_4$, (F. über 300°, kleine farblose Nadeln) liefert. Der Methyläther dieser Säure schm. bei 184—186°. Die zweite Säure, welche in Lg. l. ist, krystallisiert aus Aceton in Nadeln (F. 133—134°). Sie wird durch wss. Natronlauge nicht verseift, leicht aber durch alkoh. Natronlange, welche sie in eine wenig beständige Säure $C_{10}H_8O_4$ umwandelt. LEVY und SIDLER setzen das Studium dieser Säuren fort, um die Konstitution derselben festzustellen. (Soc. de Chim. de Genève [7/6.]; AGen. **22**. 79.) WACHTER.

Carl Hell und **S. Twerdomedoff**, *Über das fette Öl von Cyperus esculentus.* Das Öl der Wurzelknollen (s. g. Erdmandeln) von *Cyperus esculentus* enthalten neben Zucker ein fettes Öl (27,1%). Dasselbe besteht wesentlich aus Ölsäureglycerid, dem *Myristinsäureglycerid* beigemengt ist. (B. **22**. 1742—45. 22/7. [3/7.] Stuttgart. Org. Lab. der Polyt.) WAGNER.

Carl Hell und **S. Twerdomedoff**, *Über einige neue Derivate der Myristinsäure.* Die aus dem fetten Öle von Cyperus esculentus gewonnene Myristinsäure (vor. Ref.) wurde mit Br und P im Rohre bromiert und aus der bromierten Säure die Oxy-, Amido- und Anilidosäure erhalten.

Brommyristinsäure, $C_{14}H_{27}BrO_2$, mkr. Nädelchen, aus A. oder Bzl., F. 31°, beim Kochen mit NaOH entsteht nach 20—24 Stunden das Na-Salz der *Oxymyristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_3$. Diese scheint mit der von R. MÜLLER aus dem ätherischen Öle von Angelika archangelika gewonnenen identisch zu sein (H. I. 530).

Amidomyristinsäure, $C_{14}H_{27}(NH_2)O_2$. Nädelchen aus Eisessig, unl. in verd. Säuren, A., Ä., Bzl., PAe., F. 253°; *Anilidomyristinsäure*, $C_{14}H_{27}(C_6H_5NH)O_2$, unl. in W. und konz. HCl., ll. in h. A., h. Ä., wl. in Bzl., in erwärmtem Alkali l. (B. **22**. 1745—48. 22/7. [7/7.] Stuttgart. Org. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Samuel P. Sadtler, *Neue Verbesserungen in der Fabrikation des Chloroforms.* Der Preis des Chlfs. ist in den letzten Jahren sehr gesunken und, dies liegt an der Verwendung von Aceton an Stelle von A. für dessen Herstellung. Das Aceton wird

jetzt billig und rein hergestellt, und dies ermöglicht seine ausgiebige Verwendung. Als Ausgangsmaterial für seine Darst. dient das ziemlich reine, graue Calciumacetat; dies wird bei langsam steigender Temperatur in besonders konstruierten Öfen, in denen das Material durch eine Schnecke allmählich vorwärts bewegt wird, geröstet, um es dadurch von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien. Das geröstete Acetat wird dann bei einer 300° nicht übersteigenden Temperatur unter beständigem Umrühren und zeitweiliger Einleitung von Wasserdampf der Destillation unterworfen. Das mit W. und mit öligen Destillationsprodd. verunreinigte Aceton wird durch Behandlung mit Kalkmilch von den höheren Ketonen befreit und wird dann durch Destillation aus einer mit Kolonnenapparat versehenen Blase gereinigt und auch fast oder ganz wasserfrei gemacht. Eine verd. Lsg. von 29 kg Aceton bringt man dann im Destillierapparat allmählich zu mindestens 600 Teilen in W. verteiltem Chlorkalk, der 35% disponibles Chlor enthält. Es beginnt sofort Chloroformbildung, man muſs mit der Zufügung von Aceton langsam vorgehen, damit nicht infolge allzu heftiger Chloroformentwicklung Aceton mit übergeht. Wenn die Entwicklung von Chlf. aufhört, wird Wasserdampf eingelassen, wodurch die M. erwärmt und der Rest des Chlfs. übergetrieben wird. Das entwickelte Chlf. ist reiner als das aus A. entstehende; es wird vollends durch Behandlung mit H_2SO_4 und Waschen mit W. gereinigt. Die Ausbeute müſste theoretisch nach der Gleichung:

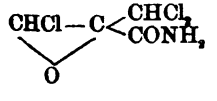
$$2C_2H_6O + 6CaOCl_2 = 3CCl_3H + Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2Ca(OH)_2 + 3CaCl_2$$

206% des angewandten Acetons betragen; sie beträgt gewöhnlich 180% und erreicht zuweilen 200% (**88**. 1408). (PTr. [3.] **997**. 84—86.) BODLÄNDER.

F. Krafft und **J. Mai**, *Zur Kenntnis des Myristinaldehyds I.* Um die Reaktionsfähigkeit hochmolekularer Aldehyde zu prüfen, haben Vff. die HANTZSCH'sche Pyridinsynthese mit Myristinaldehyd ausgeführt, die Rk. verlief wie bei anderen Aldehyden.

Hydrotridecyllutidindicarbonsäureäthylester, $C_5N(CH_3)_2(C_{13}H_{27})(CO_2.C_2H_5)_2H_2$ aus 20 g Myristinaldehyd, 40 ccm 6%igem alkoh. NH_3 und 26 g Acetessigester nach 8—9stündigem Kochen im Ölbade unter Rückfluſs, F. 60°, salpetrige Säure führt die in A. gel. Verb. in *Tridecyllutidindicarbonsäureäthylester*, $C_{36}H_{43}NO_4$, Öl, über; *Tridecyllutidindicarbonsäurechlorhydrat*, $C_{32}H_{55}O_4N.HCl$, Krystallpulver, liefert mit Natronkalk im Vakuum erhitzt *Tridecyllutidin*, $C_{30}H_{55}N$, Öl, K_{13}. 215—217° (Th. in D. bis 111°), $(C_{30}H_{55}N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen. (B. **22**. 1757—59. 22/7. [8/7.] Heidelberg. KRAFFT'S Lab.) WAGNER.

S. Levy, A. Curchod und **F. C. Witte**, *Über Tetrachloraceton und Tetrachlordiacetyl.* Die neuen Resultate des Studiums über Tetrachlordiacetyl, welches A. CURCHOD mit S. LEVY u. F. C. WITTE fortsetzt (**89**. II. 42 u. 406), sind folgende: Die Zus. des *Nitrils* der *Tetrachloroxyisobuttersäure*, $(CHCl_2)_2$=COH—CN, wurde durch die Analyse seines *Acetylderivates* (F. 45—47°, Tafeln) festgestellt. Dieses Nitril liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure das entsprechende Amid, welch' letzteres seinerseits beim Erhitzen in der Dauer von vier Tagen auf 110° mit der sechs- oder achtfachen Gewichtsmenge Chlorwasserstoffsäure in Tetrachloroxyisobuttersäure, $(CHCl_2)_2$—COH.CO_2H, umgewandelt wird. Mit A. aus dem Reaktionsprod. in der Form eines gelbbraunen Öles ausgezogen, krystallisiert diese Säure im luftleeren Raume. Es wurden die Kalium- und Kadmiumsalze derselben dargestellt. Das Amid der Tetrachloroxyisobuttersäure liefert beim Behandeln mit einer verd. Lsg. kaustischer Soda den Körper:



(F. 127°, farblose Nadeln). Das Tetrachlordiacetyl verbindet sich mit Äthylendiamin zu einem Körper (F. 222—223°) von folgender Formel:

$$CHCl_2—CO—CO—CHCl—NH—CH_2$$
$$CHCl_2—CO—CO—CHCl—NH—CH_2.$$

Mit Ammoniak bildet es einen Körper analoger Zus. $CHCl_2—CO—CO—CHCl—NH_2$ (F. 127°), farblose Nadeln aus Bzl.). Bei der Verseifung des Cyanhydrins des Tetrachlordiacetyls mit Salzsäure bei 100° wird gebildet: 1. Eine kleine Menge einer *Säure*, welche sehr wahrscheinlich die Formel besitzt: $\begin{matrix}COOH\\CHCl_2\end{matrix}>COH—COH<\begin{matrix}COOH\\CHCl_2\end{matrix}$, 2. Das *Imid* dieser Säure: $\begin{matrix}CHCl_2—COH—CO\\CHCl_2—COH—CO\end{matrix}>NH$ (F. 239—240°). Das Triacetylderivat dieses Imids krystallisiert in Nadeln u. schm. bei 176—177°. Das Studium dieser Körper wird fortgesetzt. (Soc. de Chim. de Genève. [7/6.] AGen. **22**. 77—78.)

WACHTER.

Julius Tafel, *Über die γ-Amidovaleriansäure*. III. Das Anhydrid dieser Säure (**87**. 459) giebt mit N_2O_3 ein Nitrosamin, mufs also die Formel:

$$\begin{matrix}CH_2.CO\\.\quad\ >NH\\CH_2.CH—CH_3\end{matrix}\qquad \text{und nicht} \qquad \begin{matrix}CH_2.COH\\.\quad\ >N\\CH_2.CH—CH_3\end{matrix}$$

besitzen und ist als 5-*Methylpyrrolidon* zu bezeichnen, wenn der Ring nach Analogie von Pyridon etc. als *Pyrrolidon* bezeichnet wird, und die Ringglieder vom N über das Carbonyl hin numeriert werden. Aus dem Anhydrid wird die *γ-Amidovaleriansäure* durch 2stündiges Kochen mit $2^1/_2$ $Ba(OH)_2$ und 10 W. erhalten. Ihre Salze mit Basen werden schon durch CO_2 zerlegt, beständiger sind Salze mit Säuren. $C_5H_{11}NO_2.HCl$, Spiefse aus A. durch Ä., ll. in W. und A., F. 154°. Aetylesterchlorhydrat, $C_7H_{15}NO_2.HCl$, Blätter aus A. durch Ä., F. 92°. sll. in A. und W., durch N_2O_3 tritt in der Kälte keine Zers. ein; 5-*Methylpyrrolidon* liefert keine Pyrrolreaktionen, $C_5H_9NO.HCl$, Nädelchen, F. 110°, ll. in W. und A.; $(C_5H_{10}NO)_2PtCl_6(C_5H_9NO)$, gelbe Krystalle aus A. durch Ä., Nitrosamin, $C_5H_8N_2O_2$, gelbes Öl, seine salzsaure Lsg. giebt mit konz. NaOH-Lsg. γ-Valerolakton. (B. **22**. 1860—65. 22/7. [11/7.]. Würzburg. Univ.-Lab.)

WAGNER.

G. Patein, *Untersuchung über die Sulfine*. Vf. hat früher (**88**. 541) darauf hingewiesen, dafs bei der Darst. von Methylsulfid durch Einw. von Jodmethyl auf ein Alkalisulfid die Rk. in zwei Phasen sich vollzieht. Es bildet sich zuerst das Jodid eines Sulfins, welches dann durch den Überschufs des Alkalisulfids in Methylsulfid übergeführt wird:

$$3(CH_3)J + Na_2S = 2NaJ + (CH_3)_3SJ$$
$$2(CH_3)_3SJ + Na_2S = 2NaJ + 3(CH_3)_2S.$$

Um die Hypothese zu prüfen, wurde Methylsulfid mit Jodmethyl zu gleichen Molekülen gemischt, es bildeten sich dabei Krystalle von Trimethylsulfinjodid, wobei die Temperatur stieg. Bringt man also Schwefelnatrium und Jodmethyl zusammen, so wird sich Trimethylsulfinjodid bilden, weil dies die Rk. ist, welche am meisten Wärme entwickelt. Es bleibt nun noch übrig, zu entscheiden, ob das Trimethylsulfin durch das Natriumsulfid zers. wird, und unter welchen Bedingungen. Zu diesem Zwecke mischte Vf. die wss. Lsgg. von Natriumsulfid und Trimethylsulfinjodid zusammen und destillierte nach Zusatz von etwas A., wobei Methylsulfid überging. Man mufs somit annehmen, dafs der Bildung des Methylsulfids die des Sulfinjodids mindestens zum grofsen Teile vorausgeht, und dafs es daher ratsam ist, einen Überschufs von Alkalisulfid anzuwenden.

Ersetzt man bei der Darst. das Methyljodid durch Methylchlorid, so erfolgt nichts Ahnliches, und es entsteht kein Trimethylsulfinchlorid, aber die Ausbeute ist immer sehr gering, weil das nicht zers. Methylchlorid sich verflüchtigt und Dämpfe des Methylsulfids fortreifst. Bei der Darst. des Äthylsulfids ist es umgekehrt angezeigt, statt des Äthyljodids das Chlorid anzuwenden. Chlorid und Äthylsulfid verbinden sich nicht, selbst nicht im geschlossenem Rohre bei 100°, und sind leicht durch

fraktionierte Destillation zu trennen, während das Jodäthyl und Sulfid sich schwierig trennen lassen.

Die Jodide der Sulfine verbinden sich mit Quecksilberjodid, von diesen Verbb. ist $(C_2H_5)_3SJ.HgJ_2$ bis jetzt allein bekannt, es schm. bei 106—107°. Vf. beschreibt noch folgende ähnliche Verbb.: 1. $(CH_3)_3SJ.HgJ_2$. Dieses Doppelsalz bildet blafsgelbe Nadeln und ist beinahe unl. in W. und Ä., ll. in A. von 90°. 2. $(CH_3)_2C_2H_5SJ.HgJ_2$ hat ganz ähnliche Eigenschaften wie das vorige Salz, es schm. zwischen 65 und 66°. 3. $(C_2H_5)_2CH_3SJ.HgJ_2.HgCl_2$. Das Jodid des Diäthylmethylsulfins ist eine klebrige Fl., die sich mit W. in allen Verhältnissen mischt. Die Salze dieses Sulfins krystallisieren schwierig und bilden sehr leicht Doppelsalze. Das unter 3 genannte Doppelsalz bildet gelbliche, den vorigen sehr ähnliche Krystalle. Unter der Einw. von W. zers. sich dieses Salz vollständig und leicht nach folgender Gleichung:

$$2[(C_2H_5)_2.CH_3SJ.HgJ_2.HgCl_2] = HgJ_2 + HgCl_2 + 2[(C_2H_5)_2CH_3SCl].$$

Es l. sich leicht in h. A. von 90° und schm. bei 55—56°. 4. $(C_2H_5)_2CH_3SCl.HgJ_2$ bildet weifse, in A. l. Krystalle, die sich mit Wasser unter Abscheidung von HgJ_2 zersetzen. (BPar. [3.] **2**. 150—64. 5/8.) SACHSSE.

L. Daniel, *Über die Gegenwart von Inulin in den Blütenköpfen gewisser Kompositen.* Das Vorkommen des Inulins in den Wurzeln und Knollen der Kompositen und verwandter Familien ist bekannt. Vf. hat nun gefunden, dafs es auch in grofser Menge in den Hüll- oder Involucralblättern, in dem Blütenboden und selbst in den Samen zahlreicher Kompositen vorkommt, namentlich in allen, die der Gruppe der Cynarocephalen angehören. Besonders reichlich findet es sich in der Artischoke, Klette, Eselsdistel, Kratzdistel, mehreren Centaureen etc. In der Gruppe der Corymbiferen ist es seltener, es findet sich hier nur Carpesium cernuum und Helianthus. Jedenfalls wird man es bei Inula Hellenium finden, wovon dem Vf. kein Material zu Gebote stand. Die Gruppe der Cichoraceen enthält endlich kein Inulin. Die Involucralblätter enthalten in dem dem Lichte ausgesetzten Teile kein Inulin, nach der Basis der Blätter zu vermindert sich aber das Chlorophyll und nimmt das Inulin zu. In dem noch unentwickelten Köpfchen, z. B. der Eselsdistel, findet sich reichlich Inulin in den Basen der Involucralblätter und in dem Blütenboden. Zur Zeit, wo sich die Blüten erschliefsen ist das Inulin noch reichlich vorhanden, namentlich im letzteren. Auch in den Cotyledonen der Keimlinge ist es zu finden. Das Inulin in den Kompositenköpfchen ist ein Reservestoff von kurzer Dauer, welcher gänzlich zur Entw. des Ovariums u. Embryos verbraucht wird. (NRd. **4**. 415. 10/8.) SACHSSE.

Zd. H. Skraup, *Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten.* Mit Hilfe der von BAUM (B. **19**. 307) angegebenen Methode der Benzoylierung durch gleichzeitige Einw. von Benzoylchlorid und Ätznatron lassen sich Alkohole und Phenole vollständig benzoylieren, und nur bei einigen Zuckerarten gelingt es nicht, alle darin angenommenen Hydroxylgruppen zu benzoylieren. Es werden Benzoylverbb. mit folgenden Phenolen dargestellt: Carbolsäure, Resorcin (F. 117,5—118,5°), Pyrogallol, $C_6H_3O_3(C_7H_5O)_3$, F. 89—90°, und Phloroglicin; bei letzterem entstehen zwei isomere Körper, deren Zus. aber besser für Dibenzoyläther pafst als für Tribenzoyläther, und die noch näher untersucht werden. Von Verbb. mit Alkoholen wurden bereitet: d. Tribenzoyläther d. Glycerins, F. 76—76,5°, der Erythritäther, $C_4H_6(OC_7H_5O)_4$, F. 186,5—187°, die Verbb. mit Mannit, $C_6H_9O_6(C_7H_5O)_5$, in zwei isomeren Körpern von F. 80° und F. 70° und der Körper $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_6$, F. 149°. Die Darst. der höchst benzoylierten Verbb. eines Alkohols oder Phenols könnte demnach für die Ermittelung von deren Wertigkeit benutzt werden.

Von Verbb. mit Zuckerarten wurden die folgenden dargestellt: die mit Dextrose, $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$, F. 179°; die mit Galactose, $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$, F. 165°; die isomeren Verbb. mit Lävulose, $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$, F. 108° und F. 85°; die bei 109° schm. Verb.

mit Rohrzucker, $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$; die Verb. mit Milchzucker, $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$, F. 130—136°, und ferner die Verb. mit Maltose, $C_{12}H_{17}O_{11}(C_7H_5O)_5$, F. 110—115°.

Bei der Benzoylisierung der Zuckerarten entsteht immer hauptsächlich nur ein Äther neben ganz geringen Mengen niederer Ester. Die Benzoylisierung ist aber nur bei Dextrose und Galactose eine vollkommene, bei den anderen Zuckerarten werden nicht alle Hydroxylgruppen, die man in ihnen anzunehmen gezwungen ist, hydroxyliert; es ist möglich, daſs gewisse Atomgruppen in diesen Zuckerarten einen die Hydroxylierung behindernden Einfluſs ausüben. (MCh. **10**. 389—400. Graz.) BODL.

Zd. H. Skraup, *Über die Konstitution des Traubenzuckers.* Um über die Richtigkeit der beiden für den Traubenzucker aufgestellten Formeln I und II eine experimentelle Entscheidung treffen zu können, prüfte Verf. das Verhalten des in vorstehender Arbeit erwähnten pentabenzoylierten Traubenzuckers gegen Phenylhydrazin und gegen Oxydationsmittel. Es gelang weder ein Kondensationsprod. mit Phenylhydrazin zu erhalten, noch die Oxydation zu einer Säure zu bewirken. Beides hätte eintreten müssen, wenn der pentabenzoylierte Traubenzucker nach Formel I ein Aldehyd wäre und nicht nach Formel II ein inneres Anhydrid. Da aber der Traubenzucker sich in manchen Rkk. zweifellos als ein Aldehyd verhält, so ist es wahrscheinlich, daſs er in beiden Formen besteht und aus der einen in die andere übergeht; die Birotation kann vielleicht auf einen solchen Übergang zurückgeführt werden. Als Mittelglied zwischen Formel I und Formel II würde der siebensäurige Alkohol $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ dienen; daſs dieser, die sogenannte krystallwasserhaltige Dextrose, nicht eine Krystallwasserverb. ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs nach einer vom Vf. bestätigten Beobachtung SOXHLET's wasserfreier Traubenzucker bei raschem Verdunsten wieder krystallwasserfrei auskrystallisiert. Die Existenz von zwei Modifikationen des Traubenzuckers hat Vf. dadurch beweisen können, daſs es ihm gelang, zwei isomere Kondensationsprodd. mit Phenylhydrazin darzustellen. Vf. vermischte kalt bereitete Lsgg. von Traubenzucker — nicht wie E. FISCHER (**87**. 638) heiſs bereitete und dann erkaltete — und Suspensionen von Traubenzucker in k. W. mit Phenylhydrazin und erhielt zwei isomere Phenylhydrazinverbb. der Zus. $C_6H_{12}O_5.N_2H.C_6H_5$, von denen die eine bei 144—146° schm., in h. A. wl. ist und stets krystallinisch in kleinen matten, unregelmäſsigen Tafeln ausfällt, während die andere bei 115—116° schm., leichter l. ist und aus sehr konz. alkoh. Lsg. immer amorph fällt; wenn sie krystallisiert, so bildet sie lange, weiche Nadeln. Es lieſs sich nicht entscheiden, welche der beiden Modifikationen aus dem inneren Anhydrid (Formel II), und welche aus dem Aldehyd (Formel I) hervorgegangen ist. Beide Modifikationen gehen in Phenylglucosazon über. (MCh. **10**. 401—10. Graz.) BODLÄNDER.

A. G. Ekstrand und **Robert Mauzelius**, *Über das Molekulargewicht der Maltose und einiger inulinartiger Kohlehydrate.* Es wurden mit Hilfe der RAOULT'schen Methode Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen. Für wasserfreie Maltose ergab sich die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$; Triticin aus den Wurzelknollen von Dracaena rubra, F. 140°, α_D —36,61, hat die Formel $C_{36}H_{60}O_{30}$; Triticin aus Triticum repens hat F. 160°, α_D —41,07. Graminin aus Trisetum alpestre hat F. 220°, α_D —44,47 und das Molekulargewicht $C_{48}H_{80}O_{40}$. Irisin aus Iris Pseud-Acorus hat F. 160°, α_D —51,20 und die Formel $C_{96}H_{160}O_{80}$. Phleïn aus Thimotheknollen hat F. 215°, α_D —47,94; sein Molekulargewicht konnte ebensowenig wie das des Inolins wegen groſsen Schwankungen in den einzelnen Bestimmungen festgestellt werden. (Vetensk. Akad. Förhandl. **1889**. 157; ChZ. 13. Rep. 217.) BODLÄNDER.

H. Tauss, *Verhalten von Holz und Cellulose gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck bei Gegenwart von Wasser.* Es wurden Auskochungen von reiner

Cellulose und von Holz (Buchenholz und Fichtenholz) mit W. während je 3 Stunden bei gewöhnlichem Druck) bei 5, 10 und 20 Atmosphären vorgenommen. Es zeigte sich, daſs selbst reinstes Filtrierpapier beim Kochen mit W. unter gewöhnlichem Druck Spuren von Zucker abgiebt. Bei höherem Druck erhöht sich der Zuckergehalt in der Lsg., bei 10 Atmosphären wurden $13^1/_2$ % der Cellulose gelöst, wovon $5^1/_2$ % aus Dextrose und anderen Zuckerarten bestanden. Bei dreistündigem Erhitzen bei 20 Atmosphären hydratisiert sich die Cellulose vollständig und geht in Hydrocellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, über. In der Lsg. fand sich nur sehr wenig Zucker. Mit Phloroglucin und HCl traten blaue, blauviolette und rote Färbungen ein, die aber nicht als Beweis für die Anwesenheit von inkrustierenden Substanzen angesehen werden können; Vanillin und Koniferin waren weder im Destillat, noch in der ursprünglichen Lsg. vorhanden, und ersteres entstand auch nicht bei Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Dagegen stimmen die Farbenreaktionen vollständig mit den von IHL (**87**. 154) für Kohlehydrate angegebenen überein.

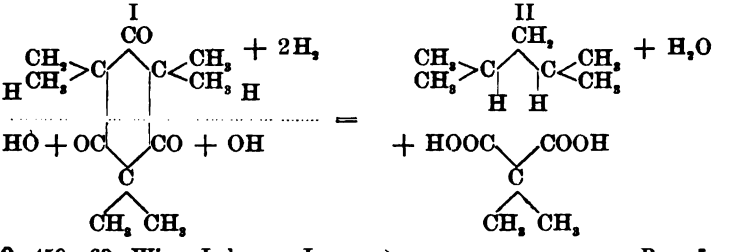
Holz giebt beim Kochen mit destilliertem W., in offenen Gefäſsen, ziemlich beträchtliche Mengen löslicher Körper an dasselbe ab. Bei gesteigertem Druck, bis zu 5 Atmosphären, nimmt die lösende Wirkung des W. zu; es werden dann dem Buchenholze 26,75 %, dem Fichtenholze 19,17 % entzogen, wovon 11,19 %, bezw. 9,07 % Zuckersubstanzen sind; letztere enthalten neben Dextrose noch dextrinartige, durch A. fällbare Bestandteile. Bei höherem Druck ist die lösende Wirkung des W. wieder geringer. Aus allen Auszügen des Holzes lassen sich durch Ä. braungefärbte Zersetzungsprodd. ausziehen, welche nach dem Verdunsten des Ä. mit Phenolen und HCl schöne Farbenreaktionen ergeben. Die Auszüge bei höherem Druck zeigen Erscheinungen, die vollkommen mit jenen übereinstimmen, welche als Nachweisungen von holzinkrustierender Substanz direkt auf der Holzfaser hervorgebracht werden können. Vanillin oder Coniferin ist aber in diesen Auszügen nicht zugegen, und die Farbenerscheinungen müssen auch beim Holz auf Umwandlung der Holzsubstanz in Kohlehydrate oder deren Zersetzungsprodd. zurückgeführt werden. (D. **273**. 276—85. Graz, technische Hochschule.) BODLÄNDER.

F. Krafft, *Zur Synthese des Kyaphenins* (vgl. **89**. I. 627, II. 250). Vf. hat lediglich die Priorität für die eine neue Reihe der Tricyanide beanspruchen wollen. (B. **22**. 1759—60. 22/7. [8/7.] Heidelberg. KRAFFT's Labor.) WAGNER.

E. Bucher, *Über die Oxydation des p-Tolylbenzylketons*. Vf. stellte fest, daſs die gewöhnlichen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, eine Spaltung des Moleküls hervorbringen. Zu besseren Resultaten gelangt man, wenn man die Bromderivate des Ketons durch W. bei 180° in ihre Komponenten zerlegt. Behandelt man eine Lsg. des Tolylbenzylketons in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so erhält man nach BUCHER folgende 5 Derivate: $C_6H_5—CHBr—CO—C_6H_4—CH_3$ (F. 79°); $C_6H_5—CBr_2—CO—C_6H_4—CH_3$ (F. 128,5°); $C_6H_5—CBr_2—CO—C_6H_4—CH_2Br$ (F. 127°); $C_6H_5—CBr_2—CO—C_6H_4—CHBr_2$ (F. 120°); $C_6H_5—CBr_2—CO—C_6H_4—CBr_3$ (F. 124°). Von diesen lieferte das Dibromderivat beim Erhitzen in geschlossenen Röhren mit W. das Diketon, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_4—CH_3$, in Form eines gelben Öles. Das Pentabromderivat, auf dieselbe Weise behandelt, lieferte die Diketonsäure, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_4—CO_2H$ (F. gegen 300°). (Soc. de Chim. de Genève. [7/6.]; A.Gen. **22**. 75—76.) WACHTER.

Otto Margulies, *Über Hexamethylphloroglucin*. Das eine der bei der Einw. von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin entstehenden Produkte war vom Vf. (**89**. I. 252) als Pentamethylphloroglucin beschrieben worden; seine Ähnlichkeit aber mit dem inzwischen von HERZIG und ZEISEL dargestellten Hexaäthylphloroglucin (**89**. II. 71) machte eine neue Unters. der Substanz wünschenswert, und dabei stellte sich heraus, daſs sie nicht aus Penta-, sondern aus Hexamethyljodid bestand. Bei

zehnstündiger Erhitzung mit HJ im zugeschmolzenen Rohr auf 200—220° entstanden annähernd gleiche Moleküle von CO_2, einem nicht normalen Heptan und Isobuttersäure. Das Heptan hatte K. 83—86°; die K. der fünf bekannten isomeren Heptane liegen sämtlich höher, und von den vier übrig bleibenden Formen entspricht nur die eines Diisopropylmethans der Entstehungsweise aus Hexamethylphloroglucin. Es ist bei der Spaltung wahrscheinlich intermediär Dimethylmalonsäure entstanden, in dem II aus I entstand:

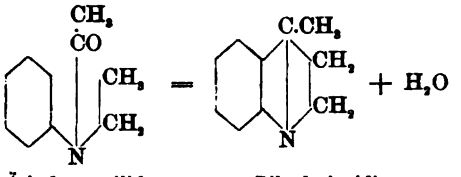


(MCh. **10**. 459—63; Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

S. Allain-Le Canu, *Chemische Untersuchungen über die Phenolsulfonsäuren, o-Phenolsulfonsäure.* Zur Darst. des K-Salzes der o-Phenolsulfonsäure schlägt Vf. folgenden Weg ein: Man läfst reine u. abgekühlte Schwefelsäure tropfenweise in reines und bis —10° abgekühltes Phenol fallen, rührt um, und läfst das Gemenge langsam die gewöhnliche Temperatur annehmen. Man operiert im geschlossenen Gefäfse, um die Feuchtigkeit der Luft zu vermeiden. Nach ungefähr 8 Tagen ist alles Phenol verschwunden. Man gießt alsdann das Gemenge in W., wobei Temperaturerhöhung zu vermeiden ist, setzt Bariumcarbonat zu, filtriert und neutralisiert das Filtrat mit K-Dicarbonat. Hierbei mufs man einen Überschufs vermeiden, sonst bräunt sich die Fl. beim Eindampfen, das man überhaupt nicht zu weit treiben darf. Man läfst langsam auf dem Wasserbade erkalten und hat nach 12 Stunden einen aus kleinen, schwach gefärbten Krystallen bestehenden Kuchen, auf welchem einzelne grofse farblose Krystalle sitzen, deren Zus. $C_6H_5KSO_4 + 2H_2O$ ist. Vf. giebt eine ausführliche krystallographische Beschreibung dieser Krystalle.

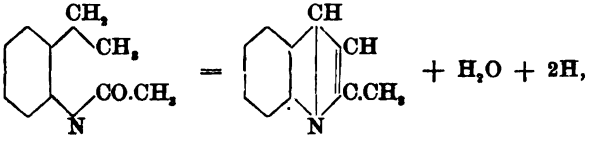
Zur Darst. des Barytsalzes wurde zunächst das K-Salz mit einem Überschusse von Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, und zum Filtrate überschüssiges Ba-Carbonat gesetzt. Beim Eindampfen des Filtrats erhält man beinahe immer etwas gefärbte Nadeln des Salzes, welche in etwa ihrem vierfachen Gewichte W. l. sind. Das Ba-Salz der entsprechenden p-Säure ist bereits in seinem doppelten Gewichte W. l., was man benutzen kann, um die o- u. p-Phenolsulfonsäure, wenn sie zusammen entstehen, zu scheiden. Die Formel des Barium-o-phenolsulfonats ist $(C_6H_5SO_4)_2Ba + H_2O$. Um daraus die freie Säure zu gewinnen, fällt man genau mit Schwefelsäure aus und verdampft das Filtrat im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur, wobei man zuletzt etwas gefärbte Krystalle erhält, die auf porösen Platten über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden. Dieselben sind in Ä. l., aber diese Lsg. wird im Vakuum nicht wieder fest, selbst nicht bei —12°, und behält einen eigentümlichen Geruch. Die Krystalle der o-Phenolsulfonsäure schm. etwas über 50° u. fangen von da an, sich zu zers. Um sich zu überzeugen, dafs die o-Säure nicht in die p-Säure übergegangen war, hat Vf. sein Präparat mit K-Dicarbonat gesättigt u. ein Salz mit allen Eigenschaften des Kalium-o-phenolsulfonats erhalten. Die Verbrennung der freien Säure ergab $(C_6H_6O_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. (Cr. **109**. 225—28. [5/8.*].) SACHSSE.

Amé Pictet und **R. Bunzl**, *Über die Einwirkung von Chlorzink auf Äthylacetanilid.* Säurederivate des Diphenylamins gehen durch $ZnCl_2$ in Akridinderivate über, analog konnten Säurederivate des Äthylanilins Chinolinverbb. liefern, z. B.:



Äthylacetanilid Dihydrolepidin.

Die Rk. wäre eine Stütze für die Annahme einer Bindung zwischen dem N- und p-Kohlenstoffatom. Der Vers. ergab aber lediglich Bildung von *Chinaldin*. Wahrscheinlich wandert zuerst die Äthylgruppe in bekannter Weise in den Benzolkern unter Bildung von o- und p-Acetylamidoäthylbenzol. Letzteres findet sich noch im Reaktionsprod. vor, ersteres ist nach:



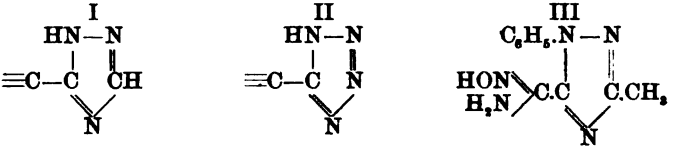
in Chinaldin übergegangen. Vorzugsweise scheint sich das o-Derivat zu bilden. (B. **22**. 1847—50. 22/7. [10/7.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

Julius Tafel, *Über die Reduktion der Hydrazone.* Die Reduktion der Hydrazone mit Na-Amalgam und Eisessig zu Anilin und einem zweiten primären Amin wird am besten so ausgeführt, daſs die Hydrazone in 10—20 Tln. A. gel. oder suspendiert u. unter tüchtigem Schütteln (in dem **89**. II. 308 beschriebenen Apparate) u. unter wirksamer Kühlung mit $2^1/_2$% igem Amalgam und überschüssigem Eisessig versetzt werden. Zweckmäſsig wird doppelt soviel Amalgam als berechnet zugegeben und jedesmal 25 ccm Eisessig und 250 g Amalgam eingetragen. Erhalten wurden so folgende Basen:

Pentylamin, $CH_3.C(C_3H_7)H.NH_2$, aus dem Hydrazon des Methyl-n-propylketons, K_{755}. 91,5° (Th. i. D.), $C_5H_{14}NCl$, Nadeln aus A. und Ä., F. 168° $(C_5H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$, Blätter aus h. verd. A., F. 230° unter Zers., $C_5H_{13}N.H_2C_2O_4$, F. 131°; Phenyläthylamin, $C_6H_5.CH(CH_3).NH_2$, aus Benzophenon. K_{763}. 187,5° (Th. i. D.), l. in 24 Tln. W. bei 24°, $C_8H_{11}N.HCl$, F. 158°, $(C_8H_{11}N)_2C_2H_2O_4$, Prismen aus h. W., F. 238°, kl. in A., $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$, Blättchen, ll. in W., in A. l. unter Bild. des sauren Salzes; *Phenylpropylamin,* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, K_{755}. 221,5° (Th. in D.), $C_9H_{13}N.HCl$, Blättchen aus A. durch Ä., F. 218°, $(C_9H_{13}N)_2H_2SO_4$, flache Prismen oder Blättchen aus h. A., sll. in W. und alkoh. H_2SO_4, zwl. in h. A. $(C_9H_{13}N)_2C_2H_2O_4$, Nadeln aus h. W., $C_9H_{13}N.H_2C_2O_4$, Blättchen, sll. in h. W., weniger in h. A., Prismen, F. 156° $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Blätter, Zersetzungsp. 230°, kl. in A., zll. in h. W. Aus dem Diphenylhydrazon des Acetonylacetons entstehen bei der Reduktion auſser Anilin zwei Basen: *Diamidohexan* und *2,5-Dimethylpyrrolidin. Diamidohexan,* $CH_3.CH(NH_2)_2CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$, K. 175°, raucht an der Luft, ll. in W., A., Ä., $C_6H_{16}N_2.C_2H_2O_4$, Nädelchen aus h. verd. A., ll. in W., kl. in A.; *2,5-Dimethylpyrrolidin,*, $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$, K_{746}. 106—108° (Th. i. D.), wss. Lsg. reagiert stark alk., $(C_6H_{13}N)_2C_2H_2O_4$. Nädelchen aus A. durch Ä., ll. in A. und W., $(C_6H_{14}N)_2PtCl_6$, goldgelbe Prismen aus h. A., ll. in W. (B. **22**. 1854—60. 22/7. [11/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. A. Bladin, *Über Amidoxime und Azoxime in den Triazol- und Tetrazolreihen.* Vf. hat die Amidoxime und Azoxime (**89**. II. 6) durch Einw. von Hydroxyl

amin auf die Nitrile einiger Triazol- und Tetrazolverbb. dargestellt. Das dreiwertige Radikal I nennt Vf. *Triazenyl*, das ebenfalls dreiwertige Radikal II *Tetrazenyl:*



Phenylmethyltriazenylamidoxim (III bereits B. **19**. 2601 beschrieben), Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_5O.HCl$, ll. in W., $(C_{10}H_{11}N_5O.HCl)_2PtCl_4$, F. 200—201° unter Zers., *Acetylphenylmethyltriazenylamidoxim*, $C_6H_5.C_2H_2(CH_3).C\langle^{NO.CO.CH_3}_{NH_2}$, bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid, Nädelchen aus A. oder Bzl., F. 148°, ll. in A., Bzl., kl. in Ä., W., löslich in Säuren; *Phenylmethyltriazenylazoximäthenyl*, $C_6H_5.C_2H_2(CH_3).C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.CH_3$, beim Kochen des Amidoxims mit Acetanhydrid, Nädelchen aus Ä., F. 105,5°, sll. in Bzl. und A., zl. in A., wl. in W., l. in Säuren, nl. in Alkali; *Benzoylphenylmethyltriazenylamidoxim*, $C_6H_5.C_2N_3(CH_3).C\langle^{NO.CO.C_6H_5}_{NH_2}$, aus Benzoylchlorid unter Erwärmen, rektanguläre Täfelchen aus A., F. 183—183,5°, unter Gasentwickelung und Bild. des Azoxims, wl. in A., nl. in W., basisch; *Phenylmethyltriazenylazoximbenzenyl*, $C_6H_5.C_2N_3(CH_3)C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.C_6H_5$, beim Schmelzen des vorigen, Nädelchen aus A., F. 166—167°, ll. in A., nl. in W., sehr schwache Base; *Diphenyltriazenylamidoxim*, $(C_6H_5)_2.C_2H_2.C\langle^{NOH}_{NH_2} + {}^1/_2H_2O$, aus Diphenylcyantriazol (**89**. I. 581), mit Hydroxylamin, Nädelchen aus W., Prismen aus A., F. 213,5 bis 214° unter Gasentwickelung, ll. in Säure, wl. in Alkali, $C_{15}H_{12}N_5O:HCl$, wasserfrei; *Acetyldiphenyltriazenylamidoxim*, $(C_6H_5)_2.C_2N_3.C\langle^{NO.CO.CH_3}_{NH_2}$, Nädelchen aus A., F. 176—177° unter Bild. des Azoxims, ll. in A., kl. in W., basisch; *Diphenyltriazenylazoximäthenyl*, $(C_6H_5)_2.C_2N_3.C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.CH_3$, Prismen aus A., F. 152—153°, ll. in A., wl. in Ä., nl. in W., fast indifferent; *Benzoyldiphenyltriazenylamidoxim*, $(C_6H_5).C_2N_3.C\langle^{NO.CO.C_6H_5}_{NH_2}$, Nädelchen aus A., F. 179—179,5° unter Bild. des Azoxims, zl. in A., nl. in W., fast indifferent; *Diphenyltriazenylazoximbenzenyl*, $(C_6H_5)_2C_2N_3.C\langle^{N-O}_{N}\rangle C.C_6H_5$, Nädelchen aus A., F. 205,5—206°, wl. in A., nl. in W., fast indifferent; *Phenyltetrazenylamidoxim*, $C_6H_5.CN_4.C\langle^{NOH}_{NH_2}$, aus Phenylcyantetrazol (B. **19**. 2604) und Hydroxylamin, F. 176—177,5° unter Zers., wl. in k. A., ll. in h. A., wl. in W., verpufft auf Pt-Blech, giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion; *Acetylphenyltetrazenylamidoxim*, $C_6H_5.CN_4.C\langle^{NO.CO.CH_3}_{NH_2}$, Nädelchen aus A., F. 202 bis 203°, swl. in A., nl. in W., indifferent, kann nicht in ein Azoxim verwandelt werden; *Benzoylphenyltetrazenylamidoxim*, $C_6H_5.CN_4.C\langle^{NO.CO.C_6H_5}_{NH_2}$, Nädelchen aus A., F. 205—206° unter Zers., indifferent, sehr ähnlich der vorigen Verb. (B. **22**. 1748—56. 22/7. [6/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. Leuckart und **H. Lampe**, *Über Dibornylamin*. Bei Einw. von Ammoniumformiat auf Campher entsteht neben Bornylamin (**87**. 225) auch Dibornylamin.

Dibornylamin, $NH(C_{10}H_{17})_2$, Blättchen aus A., F. 59—61°, ll. in A., Ä., Lgr.,

Bzl., Chlf., CS_2, kl. in W., ziemlich starke Base, Salze weniger l. in W., als die des Bornylamins, zieht nicht CO_2 an, Geruch ähnlich, aber schwächer als der des Bornylamins, aus 60 g Campher entstehen 30 g primäre, $2^1/_4$ g sekundäre Base, $(C_{10}H_{17})NH$. HCl, ll. in A., wl. in A., F. 250° unter Zers., $[(C_{10}H_{17})NH]_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln aus sehr verd. h. A., wl. in k. W., ll. in A., $(C_{10}H_{17})_2NH.HCl.HgCl_2$, Nadeln aus verd. A., F. 192—195°, wl. in W., ll. in A., $(C_{10}H_{17})_2NH.HNO_3$, Blättchen aus h. W., ll. in A., wl. in W. (B. **22**. 1851—53. 22/7. [27/6.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Rob. Mauzelius, *Über die 1,5-Fluornaphtalinsulfosäure.* Man trägt α-Diazonaphtalinsulfosäure in erwärmte 50%ige HFl., neutralisiert nach Beendigung der N-Entwickelung mit K_2CO_3 u. erwärmt das K-Salz mit PCl_5. Kochende Lg. zieht *1,5-Fluornaphtalinsulfochlorid*, $C_{10}H_6Fl.SO_2Cl$ aus, Prismen aus Eisessig und Chlf., alkoh. NH_3 führt in das *Amid*, $C_{10}H_6Fl.SO_2.NH_2$, Schuppen, F. 196—197°, wl. in k. A., über. Das *Bromid*, $C_{10}H_6Fl.SO_2Br$, gleicht dem Chlorid und wird analog erhalten, F. 145°. Die *1,5-Fluornaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6Fl.SO_3.H$, aus dem Chlorid mit W. erhalten, bei 140° im Rohre, Blättchen, ihr Silbersalz liefert mit Jodalkylen die *Ester*. $C_{10}H_6Fl.SO_3.CH_3$, Nadeln aus A., F. 118°; $C_{10}H_6Fl.SO_3.C_2H_5$, Prismen aus A., F. 79°. Destilliert man das Chlorid mit Wasserdampf, so entsteht *α-Fluornaphtalin* (s. u. v. EKBOM und MAUZELIUS). Bemerkenswert ist, daſs diese Fluorverbindungen mit Ausnahme des Amids höheren F. als Chlor-, Brom-, Jodverbb., während bei Benzolderivaten die Fluorverbb. den niedrigsten F. haben. (B. **22**. 1844—45. 22/7. [11/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Ekbom und **Rob. Mauzelius**, *Über die Monofluornaphtaline.* Dieselben werden durch Lsg. von Naphtylamin in starker Flussäure unter Erwärmen und Zusatz von mehr als genügendem, in wenig W. gel. KNO_2 erhalten. Man neutralisiert mit K_2CO_3, bindet das als Nebenprod. entstehende Naphtol durch NaOH und dest. mit Wasserdampf.

α-Monofluornaphtalin, $C_{10}H_7Fl$, fl. K_{768}. 212°, D_0. 1,135, wenig lösl. in Wasser, ll. in A., Bzl., Chlf. und Eisessig, riecht wie $C_{10}H_7Cl$; *β-Monofluornaphtalin*, $C_{10}H_7Fl$, Blätter aus A., F. 59°, K_{760}. 212,5°, l. wie die α-Verb. (B. **22**. 1846. 22/7. [11/7.].) WAGNER.

Eugen Bamberger und **Sidney Williamson**, *Über β-Diäthylnaphtylamin und seine Hydrierungsprodukte.* (XIV. Mitteilung über hydrierte Naphtylamine.) *β-Diäthylnaphtylamin* wurde rein aus technischem Prod. erhalten, die Hydrierung verläuft wie beim β-Dimethylnaphtylamin (**89**. II. 86), es bildet sich ein Gemenge von ar- u. ac-Hydrobase.

β-Diäthylnaphtylamin, $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2.K$, Öl, K_{717}. 316° (Th. i. D.), bräunt sich an der Luft rasch, $C_{10}H_7N(C_2H_5)HCl$. Nädelchen aus W., F. 175°, sll. in W., $C_{14}H_{17}N.H_2PtCl_6$, hellgelber Nd., F. 95°; beim Glühen der Base mit CaO entsteht β-Naphtylamin und wahrscheinlich Butylen, *ar-Tetrahydrodiäthyl-β-naphtylamin*, Öl, K_{16}. 167°, K_{709}. 298°, wl. in W., unl. in NaOH, ll. in org. Lösungsmitteln. (B. **22**. 1760—64. 22/7. [9/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Fritz Blau, *Notiz zur Darstellung von Mono- und Dibrompyridin.* Um gröſsere Mengen der beiden Brompyridine schnell darzustellen, erhitzt Vf. in einer groſsen Retorte am Rückflufsrohr 600 g wasserfreies Pyridinsulfat bis zum K. und leitet mittels eines Kohlensäurestromes langsam 200 g Brom in die Retorte; es entweichen HBr und SO_2. Nach Absorption des Broms wird die M. noch w. in das sechsfache Gewicht W. gegossen, und der Rückstand wird an der Luft getrocknet und sublimiert, wobei Dibrompyridin und dessen bromwasserstofffreies Salz entweichen. Das Filtrat wird erst für sich mit Wasserdämpfen destilliert, wobei die Hauptmenge des Dibrompyridins übergeht, dann nach Zusatz von überschüssigem Ätzkali, wobei Pyridin, Mono- und der Rest des Dibrompyridins entweichen. (MCh. **10**. 372—74. Wien. Labor. v. LIEBEN.) BODLÄNDER.

Fritz Blau, *Über die trockene Destillation von pyridincarbonsauren Salzen.* I. *Destillation von picolinsaurem Kupfer* (**88**. 753). Die Destillation von picolinsaurem Kupfer erfolgt am besten in Mengen von nicht mehr als 1 g aus zu kleinen Retorten ausgezogenen Reagensgläsern; es entweicht CO_2, und das Destillat enthält neben wenig Blausäure Pyridin und Dipyridyl; man destilliert die erhaltene Fl. erst für sich, wobei Pyridin übergeht, dann mit Wasserdämpfen, durch welche Dipyridyl übergetrieben wird. Zus. des Dipyridyls $C_{10}H_8N_2$; DD. 5,6285 (theoretisch 5,3931). F. 69,5°, K. 272,5°. Die wss. Lsg. bläut Lackmus kaum; das Dipyridyl ist ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg., wl., in W. Die Salze sind ll. in W. Das Pikrat besteht aus gleichen Molekülen Base und Säure, schm. bei 154,5—155,5°. Das Chloroplatinat hat die Zus. $C_{10}H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Mit Ferrosalzen giebt noch eine auf 1 : 10 Millionen verd. wss. Lsg. der Base eine starke Rotfärbung. In der entstehenden Verb. scheint das Eisen ziemlich fest, wenn auch nicht ganz so fest, wie in den Ferro- und Ferricyanverbb. gebunden zu sein, da es durch NH_3 und Schwefelammon nur teilweise gefällt wird. Die rote Eisendipyridyllg. giebt mit Platinchlorid einen Eisen und Platin enthaltenden Nd. von nicht konstanter Zus. Eine noch stabilere Verb. als mit Eisen giebt die Base mit Kupfer.

Nach der Entstehungsart ist das Dipyridyl als eine symmetrische α-α-Verb. anzusehen; dies wird auch dadurch bestätigt, daſs bei Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. Picolinsäure entsteht. Bei Reduktion des Dipyridyls mit Natrium und A. oder Amylalkohol entsteht Dipiperidyl der Formel $C_{10}H_{20}N_2$; K. 259°. Das Dipiperidyl fällt viele Metalle als Hydroxyde aus ihren Lsgg.; das Chloroplatinat hat die Formel $C_{10}H_{30}N_2(HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Mit CS_2 bildet das Dipiperidyl eine harzige, in A. l., in Ä. unl. Verb. vom F. 92—93°. Mit salpetriger Säure entsteht die bei 159° schm. Nitrosoverb. $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$.

Die Bildung des α-Dipyridyls aus α-pyridincarbonsaurem Kupfer erklärt sich nach der Gleichung:

$$(C_5H_4NCO_2)_2Cu = 2CO_2 + Cu + C_5H_4N.C_5H_4N.$$

Das Pyridin kann dabei nur dadurch entstehen, daſs der dazu nötige Wasserstoff einem Teile der Pyridinreste entzogen wird, etwa nach dem Schema:

$$5(C_5H_4NCO_2)_2Cu = 10CO_2 + Cu_2 + 8C_5H_5N + 8C + (CN)_2.$$

Eine analoge Rk. findet statt, wenn man Monobrompyridin über auf 350—400° erwärmtes Kupfer leitet; es entsteht dabei eine genau der Gleichung:

$$5C_5H_4NBr + 5Me = 5MeBr + 4C_5H_5N + 5C + N$$

entsprechende Menge Pyridin, so daſs hierbei der Wasserstoff der zerstörten Pyridinreste vollständig zum Aufbau von Pyridin verwendet wird. (MCh. **10**. 375—88; Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Zur Geschichte der Piperazine.* REBUFFAT hatte aus Anilin u. Chloressigsäure (**87**. 1290) die *Phenylglycinphenylamidoessigsäure*, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NC_6H_5.CH_2.COOH$, erhalten, gleiche Konstitution legte Vf. (**88**. 786) dem Spaltungsprod. des Piperazins, $C_6H_5{<}^{CO.CH_2}_{CH_2.CO}{>}NC_6H_5$, bei, ebenso WIDMAN und ABENIUS (**88**. 923) dem *Phenylglycinylphenylglycin*. Wie in den folgenden Mitteilungen genauer beschrieben, hat sich ergeben, daſs REBUFFAT's Säure der Formel $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NC_6H_5.CH_2.COOH$ entspricht, u. das zugehörige Diketopiperazin der Formel $C_6H_5.N{<}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}{>}NC_6H_5$. Die Säure von ABENIUS ist in der That Phenylglycinylphenylglycin, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NC_6H_5.CH_2.COOH$. Aufzuklären bleibt die Natur der BISCHOFF'schen Säure.

Zur Nomenklatur bemerkt Vf., daſs die *Piperazine* hydrierte Piazine sind, doch

soll der einfacheren Bezeichnung halber der Name Piperazin für das Hexahydropiazin beibehalten werden.

Die weitere Bezeichnung ergiebt sich aus den Formeln:

$C_6H_5N<^{\alpha\ \beta}_{\delta\ \gamma}CH_2.CH_2>NH$, $C_6H_5N<^{\alpha\ \beta}_{\gamma\ \delta}CH_2.CH_2>N.C_6H_5$, $C_6H_5N<^{CO.CO}_{CH_2.CH_2}>N.C_6H_5$

(1)Phenylpiperazin (1,2)Diphenylpiperazin Diphenyl-α-β-diacipiperazin.

Wie leicht zu sehen, giebt es noch zwei weitere struktur-isomere Diphenyldiacipiperazine:

$C_6H_5N<^{CO.CH_2}_{CO.CH_2}>NC_6H_5$ und $C_6H_5N<^{CO.CH_2}_{CH_2.CO}>NC_6H_5$

α-δ-Verbindung α-γ-Verbindung.

es scheint aber, als ob die α-γ-Verbb. sich in zwei Modifikationen bilden. (B. **22**. 1774—77. 24/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff, *Zur Charakteristik der Piperazine.* Die in den nachstehenden Referaten beschriebenen Piperazine enthalten an beiden N-Atomen aromatische Reste, ein Piperazin, welches nur ein mit einem aromatischen Rest verbundenes N-Atom enthält, entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Chloracetamid auf 120—130°. Diese Verb., das *(2)Phenyl-α-δ-diacipiperazin*, $C_6H_5.N<^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}>NH$, bildet Prismen aus A. (50%ig), F. 158°.

Vf. giebt ferner eine Übersicht der zu Bildung von *Piperazinen* (gesättigte Piazine) führenden Rkk., über welche zum Teil in den folgenden Reff. berichtet ist.

I. Erhitzen substituierter Glycine (MEYER, ABENIUS, BISCHOFF und NASTVOGEL (S. 453)

$$2XNH.CH_2.COOH = X.N<^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}>NX + 2H_2O.$$

II. Einw. von Acetanhydrid auf Glycine. Verlauf wie bei I (NASTVOGEL, S. 453).

III. Einw. von Acetanhydrid auf Monoanilide zweibasischer Imidosäuren (HAUSDÖRFER, S. 454):

$$XN<^{CH_2.CO.NH.C_6H_5}_{CH_2.COOH} = H_2O + XN<^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}>NC_6H_5.$$

IV. Primäre Basen mit Alkylendihaloiden (HOFMANN) und Soda (BISCHOFF, S. 452):

$$2XNH_2 + 2Br.CH_2.CH_2.Br + 2Na_2CO_3 = 4NaBr + CO_2 + 2H_2O + X.N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>NX.$$

V. Sekundäre Basen der Formel $XNH.CH_2.CH_2.NH.X$ und Chloressigsäure bei Ggw. von $CH_3.COONa$ (BISCHOFF u. NASTVOGEL S. 453):

$$XN<^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}>NX.$$

VI. Dieselben Basen mit Oxalsäure (l. c.):

$$XN<^{CH_2.CH_2}_{CO.CO}>NX.$$

VII. Primäre Basen mit α-halogensubstituierten Fettsäuren (BISCHOFF, HAUSDÖRFER S. 454) u. Zusatz von Na_2CO_3 (BISCHOFF, HAUSDÖRFER u. NASTVOGEL:

$$2X.NH_2 + 2Cl.CH_2.COOH + 2NaCOO.CH_3 =$$
$$2NaCl + 2CH_3.COOH + X{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}{>}NX.$$

VIII. Primäre Basen und α-halogensubstituierte Ester (B. und H.) liefern wl. amorphe Modifikationen, desgl.

IX. Anilide substituierter Glykokolle mit halogensubstituierten Estern (Bischoff u. Hausdörfer S. 454).

X. Die Körper nach IX bei Ggw. von $NaCOO.CH_3$:

$$X.NH.CH_2.CO.NXH + ClCH_2.COOC_2H_5 + CH_3.COONa =$$
$$NaCl + CH_3.COOH + XN{<}\begin{matrix}CH_2.CONH.X\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Aus dem Ester wird α-δ-Diacipiperazin (III) gewonnen (H. S. 454).

XI. Dieselben Körper mit $NaOC_2H_5$:

$$XNX.CH_2.CONH.X + ClCH_2.COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 =$$
$$NaCl + 2C_2H_6O + XN{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}{>}NX.$$

XII. Chloracetamid und primäre Basen liefern α-δ-Diacipiperazine:

$$XNH_2 + 2ClCH_2.CONH_2 = XN{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}{>}NH + HCl + NH_4Cl.$$

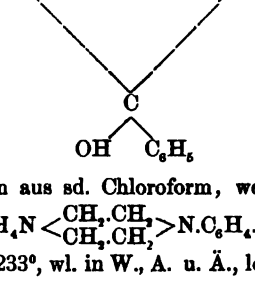
XIII. $2XNH.CO.CH_2Br + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + XN{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}{>}N.X$ (Widman, Abenius).

XIV. $XN{<}\begin{matrix}CO.CH_2Cl\\CH_2.COOH\end{matrix} + H_2NX = H_2O + HCl + XN{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}{>}NX$ (W. u. Abenius **88.** 1482. (B. **22.** 1809—12. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) Wagner.

C. A. Bischoff, *Über hydrierte Piazine der aromatischen Reihe.* Das *Diphenylpiperazin* stellte schon Hofmann aus Äthylenbromid und Anilin dar, Vff. empfiehlt zur Darstellung genau molekulare Mengen, kräftiges Rühren und Kondensation des Bromids, ferner Bindung des gebildeten HBr durch geglühtes Na_2CO_3 oder $Na.COO.CH_3$ in berechneter Menge. Erhalten wurden 80% des berechneten. Diphenylpiperazin verbindet sich leicht mit Diazosulfosäuren zu Azofarbstoffen, z. B.:

$$NaSO_3.C_6H_4.N.C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}{>}N.C_6H_4N{:}N.C_6H_4.SO_3Na.$$

Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle nicht. Mit Benzoltrichlorid entsteht ein Triphenylmethanderivat:



Übrigens sind Farbstoffe aus dem Piperazin in letzter Zeit auch von Lellmann (**89.** II. 223) erhalten. (Ref.)

Di-o-tolylpiperazin schmilzt bei 174° (Mauthner und Suida 171°), *Diphenylpiperazin*, schmilzt bei 163,5°, Hofmann fand 157°. *Di-p-tolylpiperazin*, F. 187—188°, Prismen aus Bzl., wl. in A.; *Di-α-naphtylpiperazin*, $C_{24}H_{22}N_2$, F. 265°, Prismen aus sd. Chloroform, wenig lösl. in A.; *Di-p-methoxydiphenylpiperazin*, $CH_3O.C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}{>}N.C_6H_4.OCH_3$, aus p-Anisidin, schiefwinkl. Tafeln aus $C_2H_4Br_2$, F. 233°, wl. in W., A. u. Ä., leichter l. in h. Bzl., Chlf. u. Aceton; *Di-p-äthoxydiphenylpiperazin*, $C_2H_5.O.C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}{>}N.C_6H_4.O.C_2H_5$, aus Phenetidin, F. 218°.

Phenetidin sd. bei 760,7 mm und 244° (H. II. 464 steht 253°). (B. **22**. 1777—83. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff und **O. Nastvogel**, *Über Monoacipiperazine.* Nach:

$$C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5 + ClCH_2.COOH =$$
$$HCl + H_2O + C_6H_5N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>N.C_6H_5$$

entsteht glatt aus Äthylendiphenyldiamin (F. 65°) bei 160—170° im Ölbad, wenn $NaCOOCH_3$ in ber. Menge zugesetzt wird. Ausbeute 53%. Die Schmelze wird mit verd. H_2SO_4 ausgekocht, der Rückstand aus 96%igen A. kryst. Die schwefelsaure Lsg. giebt mit NaOH *Acetyläthylendiphenyldiamin* (F. 128°), aufserdem entsteht etwas Diphenylpiperazin. Acetanhydrid bildet aus dem Diamin bei 120—130° aufser der eben genannten Acetylverb. noch Acetanilid und Diphenylpiperazin, ferner *Diacetyläthylendiphenyldiamin*, Kryst. aus Chlf.-Lsg., F. 158°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eisessig.

Diphenylmonoacipiperazin, F. 148°, unl. in W. und Lg., wl. in Ä., sonst ll.; *Di-p-tolylmonoacipiperazin* aus Äthylen-di-p-tolyldiamin, F. 168,5°, l. aufser in W. u. Ä. (B. **22**. 1773—86. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff und **O. Nastvogel**, *Über α-γ-Diacipiperazine.* Dafs aus Glycinen α-γ-Diacipiperazine entstehen, hat ABENIUS u. WIDMAN nachgewiesen, sie erhielten aber aus o-Tolylglycin kein Piperazin. Dies gelang den Vff., sie glauben, dafs bei langsamem Erhitzen der Glycine zunächst bei 150° als Zwischenprodukt eine Säure, z. B. $CH_3.C_6H_4N<^{HHO.CO.CH_2}_{CH_2.CO}>N.C_6H_4.CH_3$, entsteht, die, weiter erhitzt, glatt in ein Piazin übergeht, während bei raschem Erhitzen das Glycin anders zerfällt. Das *o-Ditolyl-α-γ-diacipiperazin* hatte die von ABENIUS und WIDMAN beobachteten Eigenschaften. *p-Äthoxyphenylglycin*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.COOH$, liefert beim Erhitzen: p-Äthoxymethylanilin, Di-p-äthoxyphenyl-α-γ-diacipiperazin, Glycolyldiäthyloxyanilid und eine Imidosäure, wahrscheinlich:

$$C_2H_5O.C_6H_4N<^{CH_2.COOH}_{CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5}.$$

Bei schnellem Erhitzen wurde reichlicher CO_2 abgespalten. Jedenfalls verläuft die Zers. nach 2 Richtungen:

1. $XNH.CH_2.COOH = CO_2 + XNH.CH_3$,
2. $2XNH.CH_2.COOH = 2H_2O + XN<^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}>NX$,

und bei raschem Erhitzen mehr nach 1. Wie die Bildung des Anilides und der Anilidosäure zu erklären sind, bleibt dahingestellt.

p-Äthoxyphenylglycin aus salzs. Phenetidin und Chloressigsäure unter Zusatz der berechneten Menge NaOH, F. 120—125°, nach mehrmaligen Krystallisieren aus sd. W., F. 163°; *p-Äthoxymethylanilin*, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_3$, fl., K. 251°, Chlorhydrat, Nadeln; *p-Diäthoxydiphenyl-α-γ-diacipiperazin*, $C_2H_5.O.C_6H_4N<^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}>NC_6H_4.OC_2H_5$, wl. Nadeln, F. 265°; Glycolyldiäthoxyanilid, $C_2H_5O.C_6H_4NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, Tafeln aus Bzl., F. 139—140°, wl. in HCl; *p-Äthoxyphenylimidodiessigsäuremonäthoxyanilid* (?), $C_2H_5O.C_6H_4N<^{CH_2.COOH}_{CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5}$, F. 157°. (B. **22**. 1786—92. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

O. Nastvogel, *Über Homologe des Diphenyl-α-γ-diacipiperazins.* Am Kohlenstoff alkylierte Piperazine sind aus α-Anilidofettsäuren zu erhalten, diese wurden aus den Estern gewonnen, welche aus Anilin und α-bromierten Fettsäuren entstehen. Es scheinen geometrisch isomere Alkylpiperazine zu bestehen.

α-Anilidopropionsäureester, $C_6H_5.NH.C(CH_3).COOC_2H_5$, Öl, K_{757}. 272°, $D^{18.5}_{19.5}$. 1,060; *α-Anilidopropionsäureanilid*, $C_6H_5.NH(CH_3)CON.HC_6H_5$, Nadeln, F. 126°, ll., auch in W.; *Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperaxin*, $C_6H_5.N<\frac{CH(CH_3).CO}{CO.CH(CH_3)}>NC_6H_5$, entsteht nur in geringer Menge beim Erhitzen der Säure (hauptsächlich bildet sich Äthylanilin), glatt beim Erwärmen mit Acetanhydrid, F. 180—181°, Nadeln aus Ä. Gleichzeitig entsteht eine isomere Verb., F. 147—148°, beide Verbb. sind unl. in W. u. konz. HCl, sonst l., und zwar gleich l., nur in Ä. die niedrige schm. Verb. etwas leichter l.; *α-Anilidobuttersäureester*, $C_6H_5.NH(C_2H_5).COOC_2H_5$, Öl, K_{754}. 278°, D_{19}. 1,045, ll. in verd. Säuren; *α-Anilidobuttersäure* (H. II. 309), F. 139—140°; *Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperaxin*, $C_6H_5.N<\frac{CH(C_2H_5).CO}{CO.CH(C_2H_5)}>N.C_6H_5$, mit Acetanhydrid gewonnen, Nädelchen aus A., F. 260°, wl. in A. Ob auch hier ein zweiter Körper entsteht, bleibt festzustellen. (B. **22**. 1792—95. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

A. Hausdörfer, *Über Diphenyl-α-γ und α-δ-diacipiperaxin*. Vf. hat die Versa. von REBUFFAT u. von ABENIUS (vgl. S. 1450) wiederholt, die Resultate sind oben (l. c.) bereits erwähnt. 1. REBUFFAT's Säure wurde nach dessen Angaben erhalten, daneben Diphenyl-α-γ-piperazin u. Phenylglycinanilid. 2. Aus Anilin, $Cl.CH_2.COOH$ und $NaCOO.CH_3$, entsteht Acetylphenylglycin, $C_6H_5N<\frac{CH_2COOH}{COH_3}$, Blättchen aus h. W., F. 192—193°, REBUFFAT's Säure, Phenylglycinanilid u. Diphenyl-α-γ-diacipiperazin. 3. Phenylglycinanilid, $C_6H_5NH.CH_2CO.NHC_6H_5$, und Chloressigsäure giebt REBUFFAT's Säure, dieselbe kann also:

1. $C_6H_5NH.CH_2.CO.N.C_6H_5(CH_2.COOH)$ oder
2. $C_6H_5N(CH_2.COOH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$,

sein. Säure 2 ist das Monanilid der *Phenylimidodiessigsäure*, deshalb wurde 4. diese aus Phenylglycin und Chloressigsäure dargestellt, $C_6H_5.N<\frac{CH_2.COOH}{CH_2.COOH}$, Nädelchen, F. 150—155°, ll. in h. W. und A., l. in k. W. und Ä., die wss. Lsg. spaltet beim Kochen CO_2 ab. Das Phenylglycin wurde aus Anilin und Chloressigsäure mit Natriumacetat gewonnen. 5. *Phenylimidodiessigsäuremonanilid* bildet sich aus den Komponenten bei 170—180° im Ölbade, sie ist identisch mit REBUFFAT's Säure, dieser kommt also die Formel $C_6H_5N<\frac{CH_2.COOH}{CH_2.CO.NH.C_6H_5}$ zu. Gleichzeitig bildet sich Dianilid, $C_6H_5N<\frac{CH_2.CO.NH.C_6H_5}{CH_2.CO.NH.C_6H_5}$, Nädelchen, Schmelzp. 218°. 6. Phenylglycinanilid liefert mit $Cl.CH_2.COOC_2H_5$ und $NaCOOCH_3$ *Phenylimidodiessigsäureanilidester*, $C_6H_5N<\frac{CH_2.COOC_2H_5}{CH_2.CO.NH.C_6H_5}$, Nadeln aus Ä., F. 121—122°, ll. in A. und Ä. und wenig Diphenyl-α-γ-diacipiperazin. 7. Aus Phenylglycinanilid, Chloressigester und $NaOC_2H_5$ entsteht Diphenyl-α-γ-diacipiperazin. 8. *Diphenyl-α-δ-diacipiperaxin*, $C_6H_5N<\frac{CH_2.CO}{CH_2.CO}>N.C_6H_5$, entsteht aus Phenylimidodiessigsäuremonanilid und Acetanhydrid bei 140°, zuletzt bei 180—190°, Nädelchen aus Ä. und A., F. 152—153°. 9. Aus Diphenyl-α-γ-diacipiperazin entsteht mit alkoh. KHO Phenylglycinylphenylglycin, $C_6H_5N<\frac{CH_2.COOH}{CO.CH_2NHC_6H_5}$, mit den von WIDMAN angegebenen Eigenschaften. Die Konstitution wurde durch Synthese aus Bromacetylphenylglycin und Anilin bewiesen; *das Bromacetylphenylglycin*, Blättchen, Zers. S. 153, wurde aus Bromacetylbromid und Phenylglycin erhalten. (B. **22**. 1795—1807. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff und **O. Nastvogel**, *Über α-β-Diacipiperaxin und anormale*

Reaktionen bei der Piperazinbildung. α-β-Diacipiperazine, $XN<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CO\end{matrix}>N.X$, entstehen aus Oxalsäure und den sekundären Basen $XNH.CH_2.CH_2.NHX$. — Wird als solche p-Tolylglycintoluid, $C_7H_7NH.CO.CH_2NHC_7H_7$, verwendet, so entsteht statt eines Triacipiperazins das *α-γ*-Diacipiperazin. — Malonsäureester liefert mit Acetylendiphenyldiamin an Stelle eines siebengliederigen Ringes nur Diphenylpiperazin. — Di-*β*-naphtyl-*α-γ*-diacipiperazin scheint aus Chloressigsäure und *α*-Naphtylamin zu entstehen, aus *α*-Naphtylglycin, $C_{10}H_7.NH.CH_2.COOH$, entsteht beim Erhitzen kein Piperazin, sondern *α*-Naphtylglycinanhydrid, $C_{10}H_7.NH.CH_2.CO.O.CO.CH_2.NH.C_{10}H_7$.

Diphenyl-α-β-diacipiperazin aus Äthylendiphenyldiamin und Oxalsäure bei 200°, Blättchen aus A. mit etwas Eisessig, F. 258°, wl. in A., Ä., Bzl., Lg. und CS_2, besser l. in Eisessig und Chlf., *Di-o-tolyl-α-β-diacipiperazin* aus Äthylendi-o-tolyldiamin und Oxalsäure, F. 183,5—184°. *α-Naphtylglycin* aus den Komponenten und Na-acetat bei 100°, Krystalle aus h. A., F. 198—199°, kl. in Ä., Bzl. und Lg., wl. in A. ll. in Aceton und Eisessig; *α-Naphtylglycinanhydrid*, Schuppen aus A., nl. in Säuren und Alkalien, Lg. und Ä., l. in A., Bzl., Eisessig und Chlf., besonders in der Wärme. (B. **22**. 1804—8. 22/7. [3/7.] Riga. Polyt.) WAGNER.

Julius Tafel und **Adolf Neugebauer**, *Über 2-Methylpyrrolidin*. Ein Methylpyrrolidin fand BRIEGER (**87**. 276) in Kulturen von Tetanusbacillen, ein zweites davon verschiedenes erhielt OLDUCH (**87**. 962) durch Reduktion von Brenzweinsäurenitril. Das aus 5-Methylpyrrolidon durch Reduktion entstehende 2-Methpyrrolidin (**87**. 259) ist gleichfalls ein neues isomeres.

2-Methylpyrrolidin, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\begin{matrix}CH.CH_3\\NH\end{matrix}$, wird in besserer Ausbäute erhalten, wenn die sd. amylalkohol. auf einmal zu überschüssigem Na gegeben wird, $C_5H_{12}NCl$, Prismen aus A. durch Ä., F. 210—220°; $(C_5H_{11}N)_2C_2H_2O_4$, Nädelchen aus A. durch Ä., F. 165—168°; $(C_5H_{11}N)_2PtCl_6.H_2O$, goldgelbe Nädelchen aus h. W., sll. in W., wl. in h. A.; $(C_5H_{11}N.HCl)_2AuCl_3$, goldgelbe Rhomboeder aus A. durch Ä., F. 140—144°, ll. in W. und A.; *1-2-Dimethylpyrrolidinjodmethylate*, $C_5H_{12}N.CH_2F$, aus Methylpyrrolidin und Jodmethyl in Methylalkohol am Rückflufskühler, Spiefse aus h. A., ll. in W. und h. A. (B. **22**. 1865—67. 22/7. [11/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Ladenburg und **C. Oelschlägel**, *Über das Pseudo-Ephedrin*. Aus Ephedra vulgaris gewann NAGAI (**88**. 75) Ephedrin. Die Firma MERCK isolierte ein zweites Alkaloid, *Pseudoephedrin* das Vff. untersuchten. Auf Grund ihrer Verss. erteilen sie ihm vorläufig die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\NH\\|\\CH.CH(OH).C_6H_5\\|\\CH_3\end{matrix}$$

zu. Die Base ist eine sekundäre, weil sie ein Nitrosamin liefert, bei der Oxydation wird Benzoësäure erhalten. Dafs wirklich zwei vertretbare H-Atome vorhanden sind, wurde durch die Bildung einer Dibenzoylverb. nachgewiesen. Eine Benzoylgruppe enthält der Körper selbst nicht, Spaltung mit HCl gab keine Benzoësäure; es entstand ein Öl, welches mit $KMnO_4$ Benzoësäure liefert, ferner Methylaminchlorhydrat. Die Base ist giftig und wirkt nicht mydriatisch. *Pseudoephedrin*, $C_{10}H_{15}NO$, F. 114—115°, riecht schwach, ll. in A. u. Ä., wl. in k. W., leichter in h. W., Molekulargewicht nach RAOULT in Phenol 178 und 172 statt 165; $C_{10}H_{15}NO.HCl$, Nadeln aus Ä. u. A., F. 176°, sll. in W. u. A.; $C_{10}H_{15}NO.HAuCl_4$, Nadeln aus h. W.; $C_{10}H_{15}NO.HBr$, F. 174—175°; $C_{10}H_{15}NO.JH$, F. 165°; Nitrosamin, $C_{10}H_{14}N_2O$, F. 80—82°; Dibenzoat, $C_{10}H_{13}NO(COC_6H_5)_2$, Büschel aus wenig A., F. 119—120°. (B. **22**. 1823—27. 22/7. [6/7.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Fick, *Über die Wirkungsart der Gerinnungsfermente.* Bekanntlich denkt man sich die Wirkung der ungeformten hydrolytischen Fermente oder Enzyme so, dafs das Mol. des Fermentes mit einem Mol. des umzusetzenden Körpers in Wechselwirkung tritt, bei der eine Verb. des Fermentradikales mit einem Radikale aus dem Mol. jenes Körpers entsteht. Diese Verb. ist aber nur von kurz dauerndem Bestande, indem unter Mitwirkung von W-Molekülen einerseits das Fermentmolekül als solches wieder hergestellt wird, und andererseits Hydratmoleküle der Radikale des umzusetzenden Körpers entstehen. Das wesentliche an der ganzen Anschauung ist dies, dafs ein und dasselbe Fermentmolekül nacheinander mit unzählig vielen Molekülen des umzusetzenden Körpers in Wechselwirkung tritt.

Es ist heutzutage unzweifelhaft, dafs zwei Gerinnungsvorgänge, nämlich die Gerinnung des Bluts und der Milch auch durch Fermentwirkung zu stande kommen, und es entsteht die Frage, ob wir diese Vorgänge auf dasselbe Schema zu bringen haben, wie die Verflüssigung der Stärke durch Diastase etc., d. h. ob jedes Mol. des betreffenden Eiweifskörpers mindestens einmal mit einem Fermentmolekül zusammentreffen mufs. Bezüglich der Milchgerinnung durch Labwirkung glaubt Vf., nun das Gegenteil nachweisen zu können, so dafs dieser Vorgang als ein von der Verflüssigung des Eiweifs und der Stärke durch Fermente ganz wesentlich verschiedener Vorgang aufzufassen wäre. Hierfür spricht schon der Umstand, dafs die Milchgerinnung nach Zusatz von Labferment sozusagen blitzschnell durch die ganze M. erfolgt, wobei nicht daran zu denken ist, dafs in dieser kurzen Zeit die kleine zähe Labmasse sich so gleichmäfsig verteilt haben sollte, dafs jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmolekül in Berührung gekommen wäre. Der Prozefs mufs vielmehr, irgendwo durch ein Fermentmolekül angeregt, sich dann von Caseïnmolekül zu Caseïnmolekül fortpflanzen, ohne dafs von neuem Fermentmoleküle mitzuwirken brauchen. Auch der folgende Vers., bei welchem Milchteile gerannen, zu welchen ganz sicher kein Fermentmolekül gedrungen sein konnte, ist überzeugend.

Vf. bringt auf den Boden eines Reagensglases einige Tropfen eines Glycerinauszuges von der Schleimhaut des Kälbermagens und schichtet mit gröfster Vorsicht darüber eine die ganze Höhe des Glases einnehmende Milchmenge von 40°. Nach kaum einer Minute ist regelmäfsig die ganze Milch bis oben hin geronnen. Dabei ist nicht daran zu denken, dafs durch blofse Diffusion aus der zähen labhaltigen Fl. in einer Minute Fermentmoleküle in alle Teile der überstehenden Milchschicht gedrungen sein sollten. Was hier von der Milchgerinnung durch Fermentwirkung gesagt ist, mufs ohne Zweifel auch von der Blutgerinnung gelten. Die Wirkungsart der Gerinnungsfermente ist grundverschieden von der Wirkungsart der verflüssigenden Enzyme. (PAr. **54**. 293—96. 5/7.) SACHSSE.

Walter J. Sykes, *Unterscheidung der verschiedenen Saccharomycetesarten.* Vf. beschreibt die von HANSEN angewandte Methode zur Darst. von Reinkulturen aus je einem Individuum der in der Hefe enthaltenen verschiedenen Saccharomycetesarten. Diese Methode ist im wesentlichen mit der von KOCH angewandten Gelatineplattenmethode identisch. Für die Unterscheidung der einzelnen Saccharomycetesarten benutzt HANSEN die Eigenschaft der Hefepilze, dafs sie, auf einer ganz von Zucker freien Unterlage gezüchtet, Sporen bilden, und dafs das Auftreten der Sporenbildung für jede Spezies an bestimmte Temperaturgrenzen gebunden ist, und dafs innerhalb dieser Temperaturgrenzen für jede Spezies eine bestimmte Beziehung zwischen der Temperatur und der Zeit, nach welcher die Sporen auftreten, besteht. So findet z. B. bei Saccharom. Cerevisiae I Sporenbildung statt:

bei	37,5	36,37	35	33,5	30	25	23	17,5	16,5	11—12	9°
nach	—	29	25	23	20	23	27	50	65	240	— Stunden.

Bei 37½ und bei 9° findet keine Sporenbildung statt. Vf. giebt die Kurven der Sporenbildung in ihrer Abhängigkeit an Temperatur und Zeit für: S. Cerevisiae I, S. Pastorianus I, II und III, S. Ellipsoïdeus I und II und teilt zugleich die Eigenschaften mit, die die einzelnen Hefearten dem Biere erteilen. Ein Übergang einer Form in eine andere findet niemals statt, und jede Form giebt, unter welchen Bedingungen auch die Gärung verläuft, dem Biere immer die nämlichen bestimmten Eigenschaften. (Anl. **14**. 133—37. [12/5.*].) BODLÄNDER.

Felix O. Cohn, *Über die Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäure- und Milchsäuregärung.* Nachdem die früher allgemeine Ansicht, dafs der Magensaft und damit die Salzsäure zur Eiweifsverdauung notwendig sei, hinfällig geworden ist, neigt man sich neuerdings der Annahme mehr und mehr zu, dafs die Wirkung der HCl hauptsächlich darin bestehe, die Nahrung vor Fäulnis u. Gärung zu bewahren, die sonst durch die mit der Nahrung eingeführten Mikroorganismen in Tractus intestinalis Platz greifen würde. Diese Meinung hat zahlreiche Vertreter im der Litteratur gefunden, wobei bisher nur untersucht worden ist, wie viel HCl zur Verhinderung von Fäulnisvorgängen notwendig sei. Die Konzentration des Magensaftes, die nötig ist, um Essigsäure- und Milchsäuregärung zu verhindern, sowie die Bedingungen, unter denen der Magensaft diese Aufgabe zu lösen im stande ist, sind aber bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Die Arbeit des Vf.'s soll nun ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen der Magensaft die Essigsäure- und die Milchsäuregärung beeinträchtigt, resp. aufhebt. Wir übergehen hier die Einzeldarst. der Verss. und wenden uns gleich zu den Ergebnissen, die Vf. folgendermafsen ausspricht:

Pepsin wirkt weder auf die Essigsäure-, noch auf die Milchsäuregärung hemmend ein, scheint vielmehr ein guter N-Überträger für die Gärungen zu sein. Bereits durch Spuren HCl wird die Essigsäuregärung verhindert. Die Milchsäuregärung wird durch so viel HCl unmöglich gemacht, als nötig ist, um die in der Lsg. enthaltenen, für die Entwickelung des Bacillus acidi lactici notwendigen Phosphate in salzsaure Salze umzusetzen. Durch mehr als 0,7‰ HCl wird indessen die Milchsäuregärung, auch wenn noch KH_2PO_4 vorhanden ist, verhindert, vermutlich durch die freigewordene H_3PO_4. Pepsinsalzsäure liefert dieselben Grenzwerte für die zur Verhinderung der Gärungen notwendige Salzsäurequantität, wie Salzsäure ohne Pepsinzusatz. Nur ist entsprechend dem günstigen Einflufs des Pepsins auf die Gärung die jeweils gebildete Säurequantität gröfser als ohne Pepsinzusatz. Die an Pepton gebundene HCl ist nicht mehr im stande, Gärung zu verhindern. Sie ist also nicht nur, wie bereits lange bekannt ist, unfähig, Eiweifs zu verdauen, sondern auch, diese zweite ihr im Magen zukommende Wirkung auszuüben. Bei Ggw. von Phosphaten wird die Essigsäuregärung erst dann verhindert, wenn so viel HCl zugegen ist, als hinreicht, um die zur Verhinderung der Gärung nötige H_3PO_4 frei zu machen. Die Grenze für H_3PO_4 liegt zwischen 0,5‰ und 0,7‰. (Z. **14**. 75—105. 29/7.) SACHSSE.

Just. Chr. Holm, *Bemerkung zu Foth's Abhandlung über den Einfluſs der Kohlensäure auf die Gärthätigkeit der Hefe.* Vf. kritisiert die Arbeit von FOTH (**89**. I. 683) und kommt zu dem Ergebnis, dafs die Schlufsfolgerungen, welche FOTH aus seinen Verss. ziehen zu können geglaubt hat, unrichtig sind, und dafs er durch seine Verss. nicht bewiesen hat, was er beweisen wollte. (ZBr. 1889. 301—6. 3/8.) SACHSSE.

Ad. Tscheppe, *Gegorene Milch.* Bei der Darst. von Kumys wird die Gärung durch gewöhnliche Bierhefe bewirkt u. erstreckt sich nicht auf den Milchzucker, sondern auf den zugesetzten Rohrzucker. Von dem Milchzucker unterliegt nur ⅛—$^1/_{10}$ der Milchsäuregärung, u. das durch das Sauerwerden zusammen mit dem Butterfett aus-

geschiedene Caseïn wird durch die bei der alkoh. Gärung des Rohrzuckers entstehende CO_2 in fein verteilten Zustand versetzt. Auf dieser feinen Verteilung des Caseïns beruht auch der diätetische Wert derartiger Präparate, weil das Caseïn in diesem Zustande weit schneller durch Magenflüssigkeit verdaut wird, als das in gröfseren Flocken koagulierte. Vf. rät, der Milch, ehe sie sauer wird, einen leicht vergärbaren Zucker, z. B. Honig und Hefe zuzusetzen, damit Kohlensäureentwickelung stattfindet, noch ehe durch das Sauerwerden das Caseïn ausgeschieden wird. Die Temperatur bei der Gärung soll niedrig gehalten werden, etwa 12°, weil eine höhere Temperatur die Milchsäuregärung zu stark macht. Man kann auch Kumys herstellen, indem man einen Teil fertigen Kumys mit zwei Teilen süfser Milch vermischt; Hefezusatz ist dann nicht nötig, wohl aber solcher von Zucker.

Kefyr wird bereitet durch Versetzen von Milch mit einem Fermente, welches einen besonderen Saccharomyceten enthält. Dieser ist im stande, eine alkoh. Gärung des Milchzuckers hervorzurufen, so dafs hierbei kein Zusatz von anderen Zuckerarten nötig ist. Da die alkoh. Gärung des Milchzuckers hierbei eher eintritt, als die saure, so erhält man ein weniger saures Präparat, als es der Kumys ist. Man kann, um die Säurebildung möglichst einzuschränken, gekochte Milch anwenden. Hat man sich aus Kefyrkörnern — welche das Ferment enthalten — Kefyr dargestellt, so erhält man immer frische Mengen durch Vermischung von Kefyr mit Milch.

Matzoon ist ein unter der Bezeichnung gegorene Milch in den Handel kommendes Präparat, welches aber keine alkoh. Gärung erlitten hat, sondern nur eine sehr geringe Milchsäuregärung, und welches aus zu $^1/_8$ entrahmter Milch entsteht. Das Caseïn darin ist koaguliert, aber sehr fein verteilt. (PTr. [3.] **996**. 66—67.) Bodl.

P. G. Unna und **P. Tommasoli**, *Flora Dermatologika. Bacillen, Kokken und Hefeformen.* Vff. fanden in Ekzema seborrhoïcum sechs Bacillen, zehn Kokken und sechs Hefeformen, deren Form, Gröfse, Anordnung, Wachstum auf verschiedenen Unterlagen etc eingehend beschrieben werden. Neue Arten sind: sechs Bacillen, drei Kokken und vier Hefen. (Vgl. **88**. 976 und **89**. II. 261.) (MDr. **9**. 49—61.) Bodländer.

A. Lübbert, *Über Bakterien.* Das V. Kapitel (**89**. II. 44. 260) beschäftigt sich mit den *„Absterbebedingungen der Bakterien und der Desinfektion"*. Darin wird eine möglichst vollständige Zusammenstellung aller antiseptischen u. desinfizierenden Mitteln u. der Menge derselben, welche zur Desinfektion erforderlich ist, angegeben. Übergehend auf die Unterss. von Koch: „Über Desinfektion" (**82**. 508), wird spezieil die Desinfektionskraft des Sublimates behandelt. (PCH. **30**. 423—28. Dresden.) Prosk.

Curt Braem, *Untersuchungen über die Degenerationserscheinungen pathogener Bakterien im destillierten Wasser.* Als Versuchsobjekte dienten Milzbrand-, Typhus- und Cholerabacillen und Staphylokokkus pyogenes aureus, die nach tagelangem Verweilen mehr oder weniger degeneriert erschienen. Bei Milzbrand wurden die anfangs massenhaften Kolonien bald spärlich, nach 8 Tagen wuchsen nur einzelne, und nach 12 Tagen war keine Kolonie mehr vorhanden. Bei den Cholerabacillen konnte nur am ersten Tage nach der Übertragung spärliches Wachstum und schwache Beweglichkeit im Bouillontropfen konstatiert werden, am zweiten Tage war beides nicht mehr wahrzunehmen. Die Typhusbacillen bildeten noch nach 60 Tagen sehr reichliche Kolonien, die Staphylokokk. entwickelten sich bis zum 15. Tage; am 25. Tage deutliche Verminderung, am 50. Tage erlosch die Entwickelungsfähigkeit.

Man kann durch das mkr. nach Form und Farbe normale Aussehen von Mikroorganismen nicht mit Gewifsheit auf ihre Lebensfähigkeit schliefsen. Mikroorganismen, die in ganz indifferenten, sterilen Fll. aufbewahrt wurden, sich also unter Bedingungen befanden, welche jede Fäulnis, sowie überhaupt gröbere Zersetzungsprodd. ausschlossen, erlitten noch nach ihrem Absterben Veränderungen in Formen und

ihrer Färbbarkeit. Schliefslich konnten die vom Vf. in destilliertem W. gezüchteten Milzbrandbacillen mit den von PETRUSCHKY (88. 1210) aus der Lymphe des durch vorherige Injektion von Milzbrandbacillen infizierten Rückenlymphsackes lebender Frösche kultivierten hergestellten verglichen werden, wobei eine nahe Übereinstimmung sich zeigte, was für die Richtigkeit der BAUMGARTEN'schen Erschöpfungs- oder Assimilationstheorie spricht, nach der das Absterben von Mikroorganismen im lebenden Organismus wesentlich durch Nahrungsmangel zu stande kommen soll. (Diss. [16/6.] Königsberg.) PROSKAUER.

Gustav Jerosch, *Experimentelle Untersuchungen über die desinfizierenden Wirkungen von Höllensteinlösungen.* Höllensteinlsg. wirkte bei längerer Einw. auf Milzbrandsporen zuverlässig tötend, bei 1 : 1000 schon nach 2—3 Minuten und nach BEHRING's Verss. (87. 1399) bei 1 : 8000 nach 70 Stdn. Bei Staphylokokk. aureus wurden die nämlichen Ergebnisse erzielt. Es wirkt also Silbernitrat intensiver als 5%ige Carbolsäure und 1‰ Sublimatlsg. Überschreitet eine Eiweifsmenge nicht eine gewisse Grenze, so wirkt Argentum nitricum (1 : 100) bei 5 Minuten langer Einw. auch in Verb. mit eiweifshaltigen Körpern desinfizierend. (Diss. [26/6.] Königsberg.) PROSK.

Carl Fraenkel, *Die desinfizierenden Eigenschaften der Kresole, ein Beitrag zur Desinfektionsfrage.* 5, 4, 2 und 1%ige Lsgg. der LAPLACE'schen Schwefelcarbolsäure (88. 473) wirkten auf Milzbrandsporen erheblich besser ein, wenn die Mischung der Schwefelsäure mit der Carbolsäure in der Kälte bereitet wrde. In der 4%igen kalt bereiteten Lsg. haben sich die Sporen 1 Tag, in der heifs bereiteten 9 Tage, in der 2%igen kalten 14, in der heifsen gar 22 Tage lebensfähig erhalten. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs bei vergleichenden Desinfektionsverss. stets nur richtige Werte für die Beurteilung der Desinfektionskraft eines Mittels erzielt werden können, wenn die Milzbrandsporen von gleicher Herkunft sind (vgl. ESMARCH 88. 1117). Es wird sich daher stets empfehlen, bei der Mitteilung von Desinfektionsverss. die dabei benutzten Milzbrandsporen nach dem Grade ihrer Resistenz näher zu charakterisieren und einer solchen vergleichenden Bestimmung die Wirkung einer in ihrer Zus. unveränderlichen 5%igen Lsg. von reinem kryst. Phenol zu Grunde zu legen. Milzbrandsporen, die in derselben nicht länger als höchstens 10 Tage zu bestehen vermögen, könnte man als „schwachwiderständig", solche von 10 - 20 Tagen als „mittelwiderständig" und solche von mehr als 40 Tagen als „äufserstwiderständig" bezeichnen. Die vom Vf. benutzten Präparate gehören der letzten Klasse an. Die reine Schwefelsäure (in 5, 4, 2 und 1%iger Lsg.) besitzt keine besondere desinfizierende Wirkung, und es war daher zu ermitteln, ob nicht die Phenolsulfosäuren die Wirkung hervorgebracht hatten. Reine sulfurierte Carbolsäure besafs ebenfalls starke Desinfektionskraft, die aber nicht so bedeutend war, wie diejenige der rohen Materialien. Das konnte sich nur dadurch erklären, dafs die in der rohen Carbolsäure vorhandenen Körper eine sehr hohe Desinfektionskraft besitzen, deren Eigenschaften jedoch est dann zu Tage treten, wenn die mit W. fast unl. Carbolsäure durch H_2SO_4 aufgeschlossen worden war. Die höher sd. Fraktionen der rohen Carbolsäure mit konz. H_2SO_4 in gleichem Gewichtsverhältnisse zusammengebracht (und zwar unter Abkühlung) und dadurch völlig l. gemacht, zeigten sich in 5%iger Lsg. weniger wirksam, als die bei niedrigerer (185—205°) Temperatur sd. Anteile in gleicher Weise behandelt. Letztere sind noch wirksamer als das reine Phenol u. stehen der LAPLACE'schen Mischung nicht nach. Da zwischen diesen Temperat. die K. der Kresole liegen, so wurden diese in den Versuch hineingezogen. Schon die Mischungen mit W. (100:5) besafsen nicht unerhebliche Desinfektionskraft. Nach dem Mischen mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure wurden die Kresole l. Die 4%ige Lsg. des m-Kresols vernichtete schon nach 8 Stunden Milzbrandsporen, ihr folgte dann die p-Verb., die in 10 Stunden dasselbe Resultat ergab u. dann schliefslich, in einigem Abstande, die o-Verb. Bei den 2%igen Lsgg. ist dieselbe Reihenfolge vorhanden,

während die 1% igen Lsg. noch nach 6 Tagen ohne Wirkung blieben. Diese Wirkungen sind nicht durch die Kresolsulfosäuren bedingt, welche zwar auch hervorragende desinfizierende Eigenschaften besitzen und im Hinblick auf ihre Geruchlosigkeit, geringe Ätzwirkung etc. für gewisse Zwecke in Betracht gezogen werden können, sondern kommen nur einer Mischung von Schwefelsäure mit den Kresolen zu.

Die Kresolsulfosäuren ergaben Entwickelungshemmung bei Konzentrationen von 1 : 300 bis 1 : 250 (o-Kresolsulfosäure von KAHLBAUM). Zur entwickelungshemmenden Kraft steht nach BEHRING (**89.** I. 614) auch die Giftigkeit in einem Abhängigkeitsverhältnisse, und dieses liefs sich auch für die Kresolsulfosäuren nachweisen. Ein Tier von 600 g Körpergewicht starb bei subkutaner Injektion von 3 ccm einer 10%igen Lsg. von Kresolsulfosäure. (ZH. **6**. 521—43. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Uffelmann, *Die Desinfektion infektiöser Darmentleerungen.* 1. Schwefelsäure u. W. zu gleichen Teilen. Sichere Vernichtung aller Keime nach ½ Stunden. 2. H_2SO_4 und W. (1 : 2). Vernichtung der Keime nach 6 Stunden. 3. HCl und W. (1 : 1) nach 12 stünd. Einw. ebenso 4. HCl u. W. (1 : 2), fast sichere Vernichtung nach 12 Stunden, ganz sicher nach 24 Stunden. 5. 5%ige Carbolsäure. Nach 1 Stunde wuchsen noch zahlreiche Kolonien, auch einige Typhuskolonien, nach 24 Stunden sehr vereinzelte Kolonien, keine Typhuskolonien. 6. Creolin in 12,5%iger Emulsion. Nach 24 Stunden noch vereinzelte Kolonien, keine Typhus- und Cholerakolonien. 7. Kalilauge und W. (1 : 1). Nach 6 stündiger Einw. kein Wachstum. 8. Ätzkalk 0,1 g zu 10 ccm Fäces. Nach 24 Stunden einzelne Kolonien, keine Typhusbacillen u. Cholerabacillen. 9. 20%ige Kalkmilch, 2½ Tl. auf 1 Tl. Fäces, vernichtete die EBERTH'schen Bacillen in ihnen schon binnen 2 Stunden. 10. Nichtsaure $HgCl_2$-Lsg. 2‰. Nach ¼ Stunde ziemlich viele Kolonien, darunter einzelne Typhus-, aber keine Cholerabacillen, nach 24 Stunden vereinzelt Wachstum, Typhus- und Cholerabacillen sind vernichtet. 11. $HgCl_2$-Lsg. in HCl 2‰. Nach ¼ Stunde nur vereinzelte Kolonien, keine Typhus- u. Cholerakolonien, nach 24 Stdn. alles vernichtet. 12. Wurde sd. W. 8 Tle. zu 1 Tl. Fäces versucht. Nächst den Mineralsäuren war also die salzsaure $HgCl_2$-Lsg. am wirksamsten und die mit gleichen Teilen W. gemischte Kalilauge. Die Dauer der Einw. der Desinfizientien ist von höchster Wichtigkeit. Um flüssige oder dünnbreiige Fäkalien sicher zu desinfizieren, soll man sie mit dem gleichen Vol. H_2SO_4 oder HCl (1 : 2 W.) mischen und bei Anwendung von H_2SO_4 2 Stunden und von HCl 12 Stunden stehen lassen. 5%ige Carbolsäure mit der Fäkalmasse zu gleichem Vol. gemischt, soll 24 Stunden wirken. Will man Sublimatlsg. verwenden, so soll man die saure Lsg. (2 g $HgCl_2$, 0,5 g HCl in 1000 W.) mit dem gleichen Vol. Fäkalien ½ Stunde, am sichersten 24 Stunden, vermischt stehen lassen. Aus praktischen Gründen empfiehlt sich oftmals der Kalk; doch bedarf es eines frischen Präparates, eines Zusatzes von 2,5 g auf 100 ccm und einer Einw. von 24 Stunden, oder 2,5 g Kalkmilch auf 1 Teil Fäkalmasse (24 Stunden). (Bkl. 1889. 564; ApZ. **4**. 715—16. 6/7. Rostock.) PROSKAUER.

Buchner u. Segall, *Über gasförmige antiseptische Wirkungen des Chloroforms, Formaldehyds und Creolins.* Zu diesen Verss. über die Fernwirkung der genannten Verbb. wurde Nährgelatine in den Eprouvetten flüssig gemacht, mit den Bakterien infiziert und alsdann ein kleines Röhrchen mit Chlf. etc. in den leeren Raum des Reagensröhrchens hineingehängt, so dafs seine offene Mündung ca. 6 cm oberhalb der Gelatineoberfläche sich befand. In einer zweiten Versuchsreihe wurde Glycerin-Agar als Nährboden benutzt, welcher dann nur auf der Oberfläche mit den Mikroorganismen besät wurde. Sehr stark wirkten die Dämpfe vom Chlf., indem bei sämtlichen Gelatinekulturen in den oberen Schichten (8—15 mm tief) jedes Wachstum der Eiterkokken, von Prodigiosus, Milzbrand, Cholera, Käsespirillen, Proteus, Pneumoniebacillen FRIEDLÄNDER u. a. ausblieb. Auf der Oberfläche von Agar fand ebenfalls keine Entw. statt. Geringer, aber noch kräftig genug, wirkten die Dämpfe einer

10%igen Formaldehydlsg. Das Creolin zeigte nur bei einzelnen Bakterienarten (Staphylok. aureus, Cholera, Proteus) antiseptische Wirksamkeit bis zu 2, bezw. 8 und 4 mm Tiefe. (MMW. 1889. No. 20; Cm. **27**. 555—56. 27/7.) PROSKAUER.

G. H. Roger, *Über die Produkte von Mikroben, welche die Entwickelung von Infektionen begünstigen.* Unter den Substanzen, welche die Bakterien secernieren, kennt man solche, die giftig, andere die prophylaktisch wirken. Die Unters. des Vf.'s lehrt noch eine dritte Wirkung kennen: sie sind fähig, die Entwickelung gewisser pathogener Agenzien zu befördern. Vf. hat diese Beobachtung bei dem Milzbrand (Charbon symptomatique) gemacht. Man weifs, dafs man das Agens dieser Krankheit Kaninchen einimpfen kann, ohne dafs dadurch tödliche Erkrankung hervorgerufen wird. Jedoch kann der Milzbrandbacillus sich entwickeln und den Tod des Kaninchens, rasch bewirken, wenn man ihn mit einer anderen Mikrobe verbindet u. beide in die Muskeln des Schenkels einimpft. Staphylokokkus pyogenes aureus, Proteus vulgaris und namentlich B. prodigiosus haben ganz bestimmte Resultate ergeben, die namentlich für letzteren merkwürdig sind, weil derselbe kein pathogenes Agens ist und dem Kaninchen selbst in starken Gaben eingeimpft werden kann, ohne nur Störungen zu bewirken. Man hat also hier zwei Mikroben, welche jedes für sich genommen unschädlich sind, zusammen aber den Tod hervorrufen.

Der B. prodigiosus wirkt durch seine Sekretionsprodd., denn der Milzbrand entwickelt sich, wenn man gleichzeitig mit diesem Virus eine gewisse Menge einer sterilisierten Kultur von prodigiosus einführt, oder sogar, wenn man das wss. Extrakt seiner Kulturen anwendet. Dabei handelt es sich nicht etwa um eine lokale Vorbereitung des Gewebes durch die Sekrete des prodigiosus zu Gunsten des Milzbrandes, denn man kann beide an ganz verschiedenen Stellen des Tieres impfen und beobachtet doch einen tödlichen Erfolg. Diese Beobachtungen beweisen also, dafs der prodigiosus die Entwickelung des Milzbrandes begünstigt, indem er schädliche Substanzen secerniert, die, einmal in den Kreislauf eingeführt, den ganzen Zustand des Tieres ändern und seinen Widerstand gegen Infektionen vermindern.

Was der prodigiosus für den Milzbrandbacillus thun kann, kann dieser auch für sich selbst thun, indem er l. Substanzen bereitet, die seine eigene Entwickelung begünstigen. Wenn man Serum von Milzbrand von einem Tiere sammelt, und es durch Filtrieren von allen geformten Elementen befreit, so erhält man eine sehr schwach giftige Fl., die in die Venen eines Kaninchens zu 4—5 ccm pro kg ohne merkbare Störungen eingeführt werden kann; führt man gleichzeitig den Milzbrandbacillus selbst ein, so stirbt das Tier sehr rasch. Sowohl bei dem prodigiosus als bei dem Extrakt des Milzbrandbacillus selbst dauert die bewirkte Prädisposition nicht lange, denn wenn man nachher 24 Stunden mit dem Einimpfen des Milzbrandes wartet, so hat das Tier wieder seine Widerstandsfähigkeit erlangt. (Cr. **109**. 192—95. [29/7.*].) SACHSSE.

M. W. Beyerinck, *Laktase.* Laktase ist dasjenige Enzym, welches durch die Milchzucker vergärenden Hefearten erzeugt wird. Solche Hefen sind der Saccharomyces Kefir und Tyrocola. Die erstere besteht aus stäbchenartigen Milchsäurebakterien, welche nach KLEIN Bac. caucasicus benannt werden können, u. einer Hefeart, welche nicht Sacch. cerivisiae ist, da diese nicht Milchzucker vergären kann. Dies vermag die Kefirhefe zu thun, und zwar wird das Wachstum durch Bernsteinsäure und A. gefördert. Auch sind die Formen der Bier- und Kefirhefe verschieden. Letztere bildet auf Nährgelatine (mit 7% Malzextrakt versetzte Gelatine) wenig charakteristische Kolonieen, die am Rande buchtig sind, ohne die eigentümliche Mycelbildung, woran die echten Pastorianushefen so leicht erkenntlich sind. Die Form der Zellen der Kefirhefen ist eine sehr verschiedene (5—6 μ, also nahezu halb so grofs, wie Bierhefe). — Die Käsehefe (Sacchar. tyrocola) ist ein regelmäfsiger Bewohner des „Edamer Käses". Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs die Eigenschaften des

Käses von dieser Hefeart beeinflufst werden, da der Säuregehalt dieses Käses ... wesentlich für den Geschmack ist, und die Säure aus dem Milchzucker entst... welcher durch Käsehefe vergoren werden kann. Die Kolonieen, sowie die Hef... zellen an sich ähneln dem Sacch. minor und sind schneeweifs; die Zellen m... 3—4 μ. Die Gärkraft ist gröfser, als bei Sacch. Kefir, so dafs bei ca. 28° C. ... gleicher Zeit mehr A. und CO_2 durch Sacch. Tyrocola, wie durch Kefir entste... Auch hier befindet sich die Laktase als invertierendes Enzym.

Mischt man Fleischwasserpeptongelatine oder Fischpeptongelatine, nachdem ... M. mit 3% NaCl versetzt ist, mit einer nicht zu geringen Menge leuchtend... Schleimes einer Gelatinekultur von Photobakterium phosphorescens, so entsteht ... gleichmäfsig schön leuchtende Schicht, durch die sich enzymatische Körper n... weisen lassen. Glykose und Galaktose erhöhen die Leuchtkraft des genann... Leuchtbodens, sowie das Wachstum der Bakterien. Zieht man neben einander ... die Oberfläche dieses Bodens Impfstriche von Kefirhefe, Käsehefe und Weinh... (Sacch. ellipsoides), so bleibt die Leuchtkraft der Leuchtbakterien in der Nähe ... letzteren ungeschwächt, während um die Käse- und Kefirhefe schon mit unbewaffnet... Auge Wachstum sichtbar wird, u. die Leuchtkraft des Bodens zugenommen hat. A. ... ohne Einfluſs auf die Photabakt. phosphoresc. Das Invertin der Weinhefe invertie... Milchzucker nicht; Kefir- und Käsehefe erzeugen ein Enzym, welches, indem ... Milchzucker wohl invertiert, verschieden sein mufs vom Invertin. Dieses Enz... nennt Vf. „Laktase“. Ein Körnchen Rohrzucker in die Nachbarschaft des In... striches gebracht, fängt bald infolge der Invertzuckerbildung zu leuchten an, währe... dies auf enzymfreiem Leuchtboden ausbleibt. Vf. stellte die Rohlaktase dar, indem ... eine 5%ige Milchzuckerlsg. mit Salzen und $^3/_4$% Asparagin vermittels Kefirh... vergären liefs, abfiltrierte und das Filtrat mit 88%igem A. versetzte. Die so ... geschiedene Rohlaktase, mit Leuchtboden zusammengebracht, welcher Rohrzucker e... hielt und mit den drei Hefen geimpft war, brachte Leuchtkraft von gleicher Stär... hervor, wie die beiden Hefen. Laktase spaltet also auch Rohrzucker; Maltose wi... weder durch die Laktase, noch durch das Invertin in Glykose oder Invertzuck... übergeführt und durch die beiden Hefen auch nicht vergoren. (CBk. **4**. Nr. ... ZSp. **12**. 195. 17/7.) PROSKAUER.

Franz Nissen, *Zur Kenntnis der bakterienvernichtenden Eigenschaft des Blu...* Mit einem aus W. (Coccus aquatilis bezeichneten) Mikrokokkus, ferner dem Typhus-, Cholera- und Milzbrandbacillus wurde die keimtötende Fähigkeit des Blutes da... gethan, und aus dem Verhalten der Bakterien dem Blute gegenüber geschlossen, ... dafs Nahrungsmangel nicht die Ursache für das im Blut eintretende Absterb... mancher Bakterien sei. Infolge dessen kann die von PETRUSCHKY (**88**. 1210) a... Erklärung für das bakterienfeindliche Verhalten mancher Körpersäfte aufgestellt... Assimilationstheorie keine allgemeine Bedeutung beanspruchen. Es giebt einen maximalen Zusatz von Bakterien, über den hinaus die Abtötung eine unvollkommene wird; je weiter diese Grenze überschritten wird, desto gröfser ist die Zahl der übrig bleibenden Keime, und desto mächtiger ihre Vermehrung in dem nun erschöpften Blute. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim zirkulierenden Blute. Schliefslich wurde noch die Wirkung des Blutes bei Ausschliefsung der Gerinnung geprüft, wobei es sich zeigte, dafs durch den Zusatz des die Gerinnung aufhebenden $MgSO_4$ sowohl das aus der Ader entströmende, als auch ganz besonders das defibrinierte Blut seine bakterienvernichtende Fähigkeit verlor. Die Bakterienvernichtung wird man, unter Zugrundelegung des Gerinnungsvorganges, als eine spaltende Eigenschaft des Plasmas aufzufassen haben. Peptonplasma vernichtet Leukocyten, Peptonblut Bakterien, während $MgSO_4$-Plasma und $MgSO_4$-Blut Leukocyten, resp. Bakterien nicht vernichtet. Die Analogien, welche zwischen Leukocyten, Bakterien und Plasma bestehen, erhalten noch einen ferneren Zuwachs durch die Gerinnungsbeschleunigung,

die beide im Plasma bewirken, u. diese ist offenbar eine verschiedene, je nach der Art des Bakteriums u. des Plasmas. (ZH. **6**. 487—520. Breslau. Hyg.-Inst.) PROSK.

J. Schrank, *Untersuchungen über den im Hühnerei die stinkende Fäulnis hervorrufenden Bacillus.* Eiweifs und Dotter von frischen normalen Hühnereiern sind stets frei von Mikroorganismen. Ist die Eischale nicht mehr intakt, so können durch den porösen kalkigen Teil derselben Mikroorganismen leicht eindringen. Die Fäulnisbakterien dringen durch beschädigte Eischalen ein und sind nicht von Hause aus darin vorhanden. Impfungen mit Mikrokk. prodig., dem Bacillus der blauen Milch, Heubacillus, Kartoffelbacillus, Bac. megaterium, dem Wurzelbacillus und Bac. pyocyaneus brachten nie Fäulnis hervor. Wurden dagegen frische Eier mit menschlichen Fäkalmassen, mit faulem Fleisch, Proteus vulgaris oder mirabilis, endlich mit dem Inhalte von in stinkender Fäulnis begriffenen Eiern geimpft, so zeigten sie bei Brutemperatur nach 2—3 Tagen stinkende Fäulnis unter H_2S-Entw. Vf. konnte zwei Arten von Bacillen reinzüchten, von denen der eine Bac. fluoresc. putidus ist, der andere eine H_2S entwickelnde Art vorstellt, welche als eine Abart des Proteus vulgaris und als die eigentliche Ursache der stinkenden Fäulnis des Eies anzusehen ist. (Wien. med. Jahrb. 1888. 303; CBk. **5**. 770—71.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Studien über Bakterium phosphorescens Fischer.* (Nach in Gemeinschaft mit TOLLHAUSEN angestellten Beobachtungen). Vf. beschreibt die Lebensbedingungen des Bakterium u. hebt hervor, dafs der Bacillus bei O-Abschlufs immer, bei O-Ggw. manchmal, ohne zu leuchten, wächst. Das Leuchten tritt intracelluär u. nur als Lebensäufserung der Bakterien auf. Nur solange letztere lebenskräftig, ungelähmt, nicht in Erstarrung u. s. f. zugegen sind, ist ein Leuchten möglich. Für die „Photogentheorie", nach der die Bakterien durch ihren Stoffwechsel eine das Leuchten hervorrufende Substanz erzeugen, spricht keiner der vom Vf. angeführten Verss. Schliefslich wurden noch Verss. über die Einw. von Giften auf die Leuchtbakterien gemacht, um zu sehen, nach welcher Zeit das Leuchten dadurch vernichtet wurde. Pathogene Eigenschaften besitzen die Leuchtbacillen nicht. (CBk. **5**. 785—91. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. F. Dowdeswell, *Eine neue chromogene Bakterienart, Bakterium rosaceum metalloides.* Die Bakterienart, welche ein dem Magentaroth ähnliches Pigment von fuchsinähnlichem Glanz erzeugt, entwickelt diesen Farbstoff am besten auf gekochten Kartoffeln, weniger auf anderen festen Nährmedien; in flüssigen Nährmedien bildet sich gewöhnlich kein Farbstoff, oder derselbe ist sehr blafs und auf einzelne Punkte der flüssigen M. beschränkt. Dagegen ist das Bakterium in diesen Medien beweglich und erreicht gröfsere Dimensionen, als auf festen Böden. Pathogene Eigenschaften besitzen die Bakterien nicht. (Ann. de Micrograph. **2**. 310; CBk. **5**. 824—26.) PROSK.

L. Manfredi, G. Boccardi und **G. v. Jappelli**, *Über invertierende Fermente im tierischen Organismus. Physiologisch-bakteriologische Studien.* Als Fehlerquellen der bisher vorliegenden Unterss. über die invertierenden Substanzen des Magens fanden Vff. die konstante Verunreinigung des käuflichen Rohrzuckers, der zu den Verss. diente, mit kleinen Mengen reduzierender Zuckerarten. Eine zweite und überaus wichtige Fehlerquelle ist die sogen. Spontangärung, welche der Rohrzucker sowohl in Krystallform, als auch in Lsg. unter dem Einflusse zahlreicher, aus der Luft stammender und mit Invertierungsvermögen ausgestatteter Keime erleidet. Demnach wurden von den Vff. nur durch Erhitzen, Zusatz von Antisepticis, u. durch Filtration steril gemachte Lsgg. von Rohrzucker verwendet. Schwieriger war dieses Postulat für die dem Darme entnommenen Sekrete durchzuführen. Gestützt auf die Erfahrung, dafs das Invertin auch bei sehr niederer Temperatur noch energische Wirk. ausübt, wobei von einer Vermehrung und Wirksamkeit der Bakterien nicht mehr die Rede sein kann, liefsen die Vff. die zu prüfenden Lsgg. bei niederer Temperatur einwirken.

Im Magen, woselbst invertierende Bakterienarten fehlen, findet keinerlei Umwandlung des Rohrzuckers statt. Der Darmsaft, der eine grofse Menge invertierender Bakterien enthält, besitzt intensives Invertierungsvermögen. Dasselbe entstammt beim Kaninchen ausschliefslich den Mikroorganismen, die Schleimhaut nimmt daran keinen Anteil. Beim Hunde liefs sich zwar die Möglichkeit, dafs auch die Schleimhaut an der Produktion desselben beteiligt sei, nicht ganz ausschliefsen, wahrscheinlich entsteht auch hier das Invertin auf dieselbe Weise. In anderen Sekreten und Organen, spez. der Leber, ist das Ferment nicht enthalten. Die wss. Aufgüsse aller Organe (mit Ausnahme der Magenschleimhaut), sowie sämtliche Sekrete können, wenn sie längere Zeit hindurch an der Luft gestanden und darin invertierende Bakterien sich entwickelt haben, Rohrzucker in Traubenzucker umwandeln. (Neapel. Detken's Verlag. 1888; CBk. **5**. 827—28. Bakt. Lab. des physiol. Inst.) Proskauer.

J. Grancher und **E. Deschamps**, *Untersuchungen über den Typhusbacillus im Boden.* Vff. haben sich die Fragen vorgelegt, wie tief die Typhusbacillen in den Boden vordringen, wie lange sie im Boden lebensfähig bleiben, und endlich, ob sie in die Pulpa der im Boden wachsenden Gewächse eindringen. In lockeren Erdboden gelangten die Typhusbacillen nach fünf Wochen bis in eine Tiefe von 40—50 cm; sie erscheinen noch lebensfähig, wenn auch viel weniger zahlreich, als in der ersten Zeit. Jedenfalls erhalten sich die Bacillen im Boden länger als in einer der atmosphärischen Luft ausgesetzten Gelatinekultur. In den Gemüsen konnten weder Typhusbacillen, noch etwaige andere Mikroorganismen nachgewiesen werden. (Arch. med. expér. et d'anat. pathol. 1889. Nr. 1; CBk. **5**. 830.) Proskauer.

A. Condorelli-Mangeri. *Numerische Variationen der Mikroorganismen in der Luft von Catania.* Vf. folgert aus seinen Verss., dafs die Zahl der *Mikroorganismen* in der Luft bei hoher Temperatur und feuchter Atmosphäre (ohne vorhergegangenen Regen) eine gröfsere ist als bei niedriger Temperatur, dafs sich die geringste Zahl bei hoher Temperatur und trockner Luft oder während eines Regens oder sofort nachher vorfindet. Die Zahl der Mikroorganismen war eine kleine bei niedriger Temperatur und feuchter Luft. Winde, welche über die Ebene von Catania gestrichen waren, führten mehr Schimmel- als Mikroorganismenkeime mit sich. In Seewinden überwog die Anzahl der die Gelatine verflüssigenden Keime. Landwinde, welche einen grofsen Teil der Stadt Catania durchstrichen, verloren dabei einen gewissen Anteil der Schimmelkeime. Unter den die Gelatine verflüssigenden Keimen fand sich der *Bacillus Ureae* nicht vor. Im Mittel von 202 Beobachtungen ergaben sich pro Kubikmeter Luft 1727 Kolonien in der Gelatine. Die höchste Entwickelung ergab Luft von 20—25°, die niedrigste solche von 16—20°, eine mittlere die Luft von 25—30° Wärme. Der Luftdruck übte keinen Einfluss aus. (Staz. **16**. 453. 4/5.) Bornträger.

M. Jolles, *Die Grundzüge der Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln in losen Kapiteln. Die Herstellung von Reinkulturen aus dem Bakteriengemische im Wasser.* Vf. beschreibt die Trennung durch partielle Verd. und das durch Plattenverfahren. (ZNH. **3**. 140—41. Juli.) Proskauer.

S. Aradas, *Die Wirkung einiger Öle und Essenzen auf die Entwickelung von Mikroorganismen im Trinkwasser.* Die versuchten Öle waren Lavendelöl, Terpenthinöl, Pomeranzenblütöl, Bergamottöl, Krausemünzöl, Melissenöl, Citronen-, Rosmarin-, Eukalyptus-, Erdbeer-, Rosen- und Bittermandelöl. Dieselben wurden mit Nährstoffgelatine gemischt und in der Mischung Kulturen von Bacillus dysenterius ausgesetzt, gleichzeitig geschah dasselbe auf reiner Gelatine. Diese Kulturen, sowie auch andere, die in Trinkwasser angestellt wurden, zeigten, dafs die Wirkung der äther. Öle nur eine scheinbare ist. Dieselben wirken nur für eine kurze Zeit und mit kleinen Unterschieden, je nach der Art der Mikroorganismen u. der Öle. Keines dieser letzteren kann als wirklich antiseptisch angesehen werden. (Bied. **18**. 571. August.) Sachsse.

Physiologische Chemie.

Richard Stern, *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei den Hydronaphtylaminen und Hydronaphtochinolinen.* Die Unters. einiger von E. BAMBERGER dargestellten Hydronaphtylamine hat früher ergeben, daſs unter ihnen nur diejenigen β-Derivate, welche an dem N-führenden Ring substituiert sind, gewisse physiologische Wirkungen (Erweiterung der Pupille und der Lidspalte, Verengerung der Ohrgefäſse, Temperatursteigerung) zeigten. Ob beide Bedingungen: β-Stellung der Amidogruppe und Hydrierung an dem N-führenden Ring, für das Eintreten jener physiologischen Wirkungen notwendig sind, lieſs sich nach dem damals vorliegenden Beobachtungsmaterial noch nicht entscheiden. Inzwischen ist es BAMBERGER gelungen, sämtliche zur Erledigung dieser Frage erforderliche Kombinationen darzustellen, und die Prüfung dieser Verbb. auf ihre physiologische Wirksamkeit hat ergeben, daſs in der That die beiden oben genannten Bedingungen notwendig und hinreichend sind, um jene Wirkungen auf den Organismus auszuüben. Diejenigen β-Derivate, welche nur an dem N-freien Ring hydriert sind, wie auch sämtliche α-Derivate (gleichviel an welchem Ring sie hydriert sind) zeigten jene Wirkung nicht.

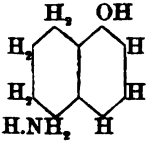
I. *α-Hydronaphtylamine.* 1. An dem N-führenden Ringe hydriert. *Isotetrahydro-α-naphtylamin* und *α-Amidotetrahydro-α-naphtol* (Formel I. s. u.). Beide erwiesen sich als unwirksam.

2. An dem N-freien Ringe hydriert *p-Tetrahydronaphtylendiamin* (Formel II) zeigte weder bei subkutaner, noch bei lokaler Applikation die charakteristische Wirkung auf die Pupille etc. Lokal wirkt es schwach reizend, resorptiv stark toxisch.

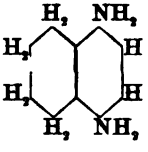
II. *β-Hydronaphtylamine.* 1. An dem N-führenden Ringe hydriert *β-Tetrahydrodimethylnaphtylamin* (Formel III) wirkt ganz analog wie das β-Tetrahydronaphtylamin. Bei einem mittelgroſsen Kaninchen erweitert sich die Pupille bei einer Dosis von 0,02 g in 6 Minuten von 5 auf 7 mm, 20 Minuten nach der Injektion ist die Mydriasis maximal, Ohrgefäſse etwas verengt, keine Temperatursteigerung, das Tier zeigt leichte Unruhe. Wahrscheinlich ist die Wirkung stärker als bei dem β-Tetrahydronaphtylamin. Daſs die Anfügung einer Äthylgruppe an den N desselben die Wirkung erhöht, hat Vf. bereits früher gezeigt.

2. An dem N-freien Ringe hydriert. *Monoäthyl-β-naphtylaminhydrür* (II) (Form. IV). Während der isomere Körper sehr intensive Wirkungen zeigt, erwies sich dieser als wirkungslos:

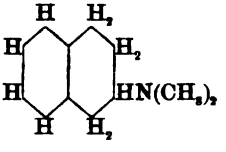
I



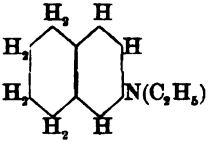
II



III



IV

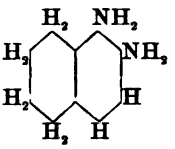


o-*Tetrahydronaphtylendiamin* (Formel V) wirkungslos. *Dihydro-β-dimethylnaphtylamin* (Formel VI). Der Versuch mit einem ganz reinen Präparat zeigte dasselbe wirkungslos. BAMBERGER hat ferner auch einige hydrierte Naphtochinoline dargestellt, bei deren physiologischer Prüfung sich ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den Hydronaphtylaminen ergaben. Ein α-Oktohydronaphtochinolin erwies sich als unwirksam, von zwei isomeren β-Oktohydronaphtochinolinen zeigte sich nur dasjenige im obigen Sinne wirksam, bei welchem die Hydrierung des Naphtalins an dem N-führenden Ringe (d. h. an demjenigen, welcher dem Chinolinkern gehört)

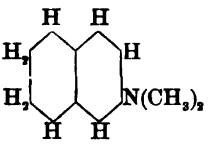
erfolgt war, während der isomere Körper, welcher an dem N-freien Ringe hydriert war, keine spezifischen Wirkungen zeigte.

β-Oktohydronaphtochinolin I (Formel VII) (wirksam). F. 91°. *β*-Oktohydronaphtochinolin II (Formel VIII) (unwirksam). F. 60,5°.

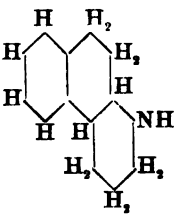
V



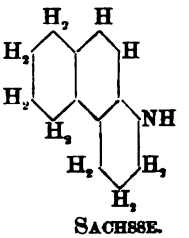
VI



VII



VIII



(VAr. **117**. 2. 418—22. August.) SACHSSE.

Ed. Schär, *Über die Verbreitung chemischer Verbindungen in der Pflanzenwelt.* In der Fortsetzung seines Vortrages (vgl. **89**. II. 144) wendet sich Vf. nunmehr zu den spezifischen Pflanzenstoffen, und zwar zu den Alkaloiden, den Säuren der Fett- und aromatischen Reihe, den Phenolen, Chinonen und Ketonen, ätherischen Ölen, Glykosiden und Bitterstoffen, deren Vorkommen in verschiedenen Pflanzenfamilien besprochen wird. Die Übersicht, welche Vf. giebt, kann denjenigen, welche sich mit Phytochemie beschäftigen, empfohlen werden. (SchW. **27**. 197—205. 211—19. 221—25). SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Die Anwesenheit von Salicylsäure in gewissen Gattungen der Liliaceen.* Die Blätter, Stengel etc. von Tulpen, Hyacinthen und von anderen Liliaceen wurden mit Ä. extrahiert; der Ä. wurde verdampft, der Rückstand mit W. aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand wurde mit reiner HCl destilliert. Aus dem Destillate schieden sich Krystalle aus, deren Eigenschaften und Rkk. mit denen der Salicylsäure übereinstimmten. Es wurden aus den einzelnen Organen verschiedene Mengen Salicylsäure gewonnen; am meisten, 0,14%, aus den Blättern von Yucca, einer Aloeart. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 59. 2/8.) BODLÄNDER.

E. Schulze, *Betaïn und Cholin aus dem Samen von Vicia sativa.* Aufser Vicin und Convicin enthalten die Wickensamen *Betaïn* und *Cholin*. Man extrahiert zur Gewinnung derselben die gepulverten Samen zuerst mit 95%igem, dann mit 90%igem A., destilliert diesen ab, löst den Rückstand, klärt mit Gerbsäure und Bleiessig und filtriert. Dann fällt man Pb durch H_2S, verdunstet zum Sirup und extrahiert nach Zusatz von etwas HCl erst mit absol. A., dann mit 95%igem. Aus dem Extrakt werden die Basen mit alkoh. $HgCl_2$-Lsg. gefällt und diese nach dem Umkrystallisieren mit H_2S zersetzt. Die verdunsteten Chorhydrate werden mit A., der nur Cholinchlorhydrat löst, getrennt. Aus 20 kg Wickensamen wurden 11—12 g Betaïn und 3—3½ g Cholin erhalten. Das Cholinplatinchlorid scheint zuweilen in Oktaedern krystallisieren zu können. (B. **22**. 1827—29. 22/7. [10/7.] Zürich. Agrikultchem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

A. Hansen, *Die Farbstoffe des Chlorophylls.* Durch das Studium der Litteratur und Wiederholung von deren Angaben hat sich Vf. überzeugt, dafs das Chlorophyll ein Gemenge zweier Farbstoffe ist, welche in Verbindung mit Fett oder anderen ähnlichen Substanzen sich befinden. Danach handelte es sich bei der Darst. der Chlorophyllfarbstoffe zunächst um eine Trennung von den in grofser Menge damit verbundenen Fettsäureestern und in zweiter Linie um die Trennung der beiden Farbstoffe voneinander. Die erstere kann nur durch Verseifung bewirkt werden. Als bestes Pflanzenmaterial eignen sich Gräser, die zunächst mit W. ausgekocht, dann getrocknet

und mit sd. A. behandelt werden. Die konz. alkoh. Lsg. wird dann durch 3 stündiges Kochen mit Ätznatron verseift, das überschüssige Alkali durch CO_2 in Carbonat verwandelt und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Ä. aus, wobei nur unverseifbare Substanzen in Lsg. gehen und durch Verdunstung des Ä. als korallenrote M. gewonnen werden. Den von Ä. ungelösten Rückstand behandelt man mehrere Tage mit Ä. und A. (1 : 1), zuletzt mit absolutem A., wobei die Seifen gelöst werden. Das übrig bleibende trockene Gemenge von Farbstoffnatrium und Carbonat wird mit Ä. und A. (10 : 1) übergossen und am besten mit Phosphorsäure zerlegt, worauf der freie Farbstoff in Lsg. geht. Die prachtvoll grün und stark fluoreszierende Lsg. wird eingedampft und hinterläßt den Chlorophyllfarbstoff als glänzend schwarzgrünen, spröden Körper, der in W. unl., ll. in A. ist. Derselbe enthält N und Fe und besitzt den Charakter einer Säure, l. sich aber auch in Säuren.

Den reinen gelben Farbstoff erhält man aus dem oben erwähnten roten Farbstoff durch Extraktion desselben mit einem Gemisch von gleichen Teilen Ä. und PAe. Die Einw. hellen Lichtes ist stets zu vermeiden. Der Farbstoff krystallisiert in orangeroten Krystallaggregaten und ist N-frei. Unter dem Einflusse des Lichtes geht er in eine cholesterinähnliche Substanz über. Den gelben Farbstoff des Chlorophylls glaubt Vf. mit dem der gelben Blüten und etiolierten Blätter für identisch halten zu müssen. Auch das Carotin, der Farbstoff der Mohrrübenwurzel, ließs sich in prachtvoll roten Krystallaggregaten darstellen u. ist wahrscheinlich mit dem vorigen identisch.

Das Spektrum der äth. Lsg. des reinen Chlorophylls ist von dem des alkoh. Blattauszugs nur wenig verschieden. Der gelbe Farbstoff stimmt spektroskopisch mit dem gelben Blüten- und Fruchtfarbstoff, sowie dem Carotin vollständig überein. Die ultravioletten Strahlen werden von dem grünen Chlorophyllfarbstoff vollständig, von dem gelben zum Teil absorbiert. Die infraroten Strahlen werden nicht absorbiert. Hinsichtlich der Fluoreszenz scheint sich der reine grüne Farbstoff wie der gewöhnliche Blattauszug zu verhalten. Der gelbe Farbstoff zeigt gar keine Fluoreszenz. (NRd. **4**. 410—12. 10/8.) SACHSSE.

Philippe Chuit, *Über einige Derivate der Lactarsäure.* Diese vom Vf. gemeinsam mit CHODAT entdeckte Säure (**89**. II. 144) ist vom ersteren näher untersucht worden. Die Lactarasäure ist in h. A. ll. und krystallisiert aus dieser Lsg. in silberglänzenden Blättchen oder, wenn die Krystallisation schneller erfolgt, in Nadeln. Auch in Ä., Chlf., Schwefelkohlenstoff etc. ist die Säure l., unl. dagegen in W. Die Salze der Säure sind schwer zu erhalten, weil immer Gemenge von neutralen und sauren Salzen entstehen. Die alkal. Lactarate sind in warmem W. etwas l., welches sie indes zers. und eine seifenähnliche M. bildet. Das Na-Salz, welches man durch Zusatz von etwas Natron zu der alkoh. Lsg. der Säure erhält, ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Es hat die Neigung, sich in eine durchscheinende, voluminöse M. zu verwandeln. Seine Zus. bei 100° ist $C_{15}H_{29}O_3Na$. Dagegen krystallisiert das K-Salz leicht aus der Mischung von alkoh. Kalilauge mit alkoh. Lsg. der Säure. Es bildet silberglänzende Krystalle, welche ohne zu schm. sich bei 245° zers. Zus. $C_{15}H_{29}O_2K$. Ein saures Salz erhält man, wenn man das neutrale Salz in viel h. W. l., wobei es sich in seidenglänzenden, bei 110° schm. Krystallen ausscheidet. Zus. $C_{15}H_{29}O_2K.C_{15}H_{30}O_3$. Das Ammoniumlactarat bildet weiße, etwas in Ä. l. Krystalle. Beim Erhitzen verliert es NH_3 und läßt die Säure zurück. Das Calciumlactarat ist krystallinisch, das Bariumsalz amorph. Das Bleisalz krystallisiert.

Der Methyläther $C_{15}H_{29}O_2.CH_3$ wird leicht durch Einleiten von HCl in die Lsg. der Säure in Methylalkohol erhalten. Krystallinische M., die bei 38° schm. Der Äthyläther wird in ganz gleicher Weise dargestellt, er schm. bei 35,5°. Ein Amid, $C_{15}H_{29}O_2.H_2N$, erhält man durch Erhitzen des Methyläthers mit NH_3 zwei Stunden lang auf 180—200°, krystallinische M., die bei 108° schm. und sich sehr leicht in Ammoniaksalz umwandelt. Ein Aceton der Lactarsäure erhält man, indem man das

Kalksalz mit etwas Kalk gemischt destilliert. Es destilliert und sublimiert teilweise ein Körper, welcher im Geruche etwas an Acroleïn erinnert u. vom Vf. als *Lactaron*, $(C_{14}H_{29})_2.CO$, bezeichnet wird. Dasselbe schm. bei 81,5—82,5°. Vf. macht noch auf die grofse Übereinstimmung zwischen dem F. der Lactarsäure, ihrer Ä. und Amide und denen der Stearinsäure und ihrer entsprechenden Verbb. aufmerksam. (BPar. [3.] **2**. 153—59. 5/8.) SACHSSE.

Mayet, *Verbesserte Darstellung des krystallisierten Hämoglobins.* Vierzehn Volume des defibrinierten Blutes werden mit 1 Vol. Natriumsulfatlsg., welche 2,5 wasserfreies Salz auf 100 W. enthält, versetzt. Die Sulfatlsg. ist der von HOPPE-SEYLER angewandten NaCl-Lsg. vorzuziehen, weil das NaCl das Stroma der Blutkörperchen etwas auflöst, wodurch Verunreinigung und Verlust an Farbstoff entsteht. Das Sulfat hat im Gegenteil eine bemerkenswert konservierende Wirkung.

Vf. hat für diese Operation ein besonderes Gefäfs konstruiert, bestehend aus einem cylindrischen Glasgefäfs von 5 l Kapazität, welches unten in einen Conus mit sehr schrägen Wänden ausläuft, der unten an seiner Spitze sich in ein cylindrisches Gefäfs von etwa 80 ccm Inhalt fortsetzt. An der Stelle, wo der grofse obere Cylinder in den Conus übergeht, ist seitlich ein Tubus, und ein zweiter solcher ist am Boden des unteren kleinen Cylinders angebracht. Beide Tubulaturen sind mittels Glashahnes verschliefsbar. Als Vorteile dieses Apparates führt Vf. an, dafs er sich sehr leicht in Eis setzen läfst, dafs der Conus das Herabgleiten der Blutkügelchen in den unteren Cylinder begünstigt, wo sie sich zu einem dichten Kuchen vereinigen, und dafs man durch die seitliche Tubulatur das Gefäfs ohne Mischung mit dem Absatz entleeren kann, was mit Hilfe eines Hebers sich nur schwierig ausführen läfst.

Als Rezipienten, in welchem die Einw. des Ä. vorgenommen wird, wendet Vf. ein probierglasähnliches Glasgefäfs an, von 3,5 cm Durchmesser und 35 cm Länge, welches unten wieder in einen Conus, der sich in eine mit Glashahn verschliefsbare Röhre fortsetzt, endigt. Oben ist das Gefäfs mit Korkstopfen und Kautschukkappe verschlossen. Der Blutkuchen wird in diesem Gefäfs mit seinem Vol. W. und mit $^1/_5$ des ganzen Vol. Ä. gemischt. Das Ganze wird drei Minuten lang lebhaft geschüttelt und 24 Stunden lang in Eiswasser getaucht. Die Fl. scheidet sich in zwei Schichten, deren obere den Ä. vermischt mit dem Stromata enthält. Die Hämoglobinlsg. wird durch den unteren Glashahn abgelassen, ohne sich mit der oberen Schicht zu mischen.

Zu der Hämoglobinlsg. setzt man tropfenweise absoluten A., indem man umschüttelt, und zwar so viel, dafs das Vol. des A. genau $^1/_5$ des Vol. der Hämoglobinlsg. beträgt und nicht $^1/_4$ (wie nach der Vorschrift HOPPE-SEYLER's), denn dadurch wird das Hämoglobin verändert. Die alkoh. Fl. wird nun filtriert, wobei Trümmer von Blutkörperchen zurückbleiben. Die Abkühlung der alkoh. Fl. wird in einem cylindrischen Gefäfs 12 Stunden lang bis auf —14° vorgenommen und nach dem Auftauen mindestens dreimal wiederholt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird filtriert und in W. von 35° wieder aufgelöst, wovon man genau so viel verwendet, als zur Lsg. notwendig ist. Die mit A. wie oben versetzte und filtrierte Lsg. wird zur Krystallisation hingestellt. Auf diese Weise erhält man schöne Krystalle in Form von regelmäfsigen Prismen, welche bis 1,5 mm lang werden.

Ein zweites neues Verfahren, welches dem vorigen vorzuziehen, ist das folgende: der wie oben erhaltene Blutkuchen wird in dem erwähnten probierglasähnlichen Gefäfs mit seinem Vol. W. und $^1/_5$ des Gesamtvolums reinen Benzol versetzt. Das Ganze wird 5 Minuten lang lebhaft geschüttelt und 24 Stunden lang in W. von mindestens +5° und höchstens +8° getaucht. Das Benzol hat den Vorzug, das Hämoglobin nicht im geringsten zu verändern, wie die lebhaft rote Färbung der Fl. zeigt, während die mit selbst sehr reinem Ä. erhaltene Lsg. immer mehr oder weniger braun von Methämoglobin ist. Das Gemenge scheidet sich in der Ruhe in drei

Schichten. Die eine zinnoberrote enthält beinahe reines Hämoglobin (bei Hundeblut schon mit Krystallen vermischt), die zweite mattrot, wo die Stromata schwimmen, die mehr als durch Ä. zusammengeschrumpft sind, u. die dritte gelblichweiße aus Benzol mit Fett bestehend. Man zieht die beiden untersten Schichten ab und mischt sie vorsichtig mit $^1/_6$ ihrer Gesamtvolums A., filtriert und läßt sie wie oben krystallisieren. Die Krystallisation ist reichlicher als nach dem Ätherverfahren. (Cr. **109**. 156—58. [22/7.*].) SACHSSE.

F. Hoppe-Seyler, *Über Muskelfarbstoffe*. Vf. ergreift das Wort zu der zwischen L. LEVY (**89**. I. 528) und MACMUNN (**89**. II. 293) entstandenen Diskussion. Der eigentliche Unterschied beider Beobachter liegt in der Deutung im wesentlichen übereinstimmend gefundener Spektralerscheinungen an den Pektoralmuskeln der Tauben und anderen Muskeln von Säugetieren und Vögeln. Während MACMUNN glaubt, das Vorhandensein eines bisher nicht beobachteten, vom Hämoglobin und seinen nächsten Umwandlungsprodd. verschiedenen Farbstoffs annehmen zu müssen, führt LEVY die Erscheinung auf die Hämoglobinderivate zurück. Vf. weist die Einwände MACMUNN's gegen LEVY zurück und zeigt namentlich durch das Verhalten des sog. Myohämatins gegen CO, daß die Auffassung von LEVY vollkommen richtig ist. (Z. **14**. 106—8. 29/7.) SACHSSE.

F. Gowland Hopkins, *Über einen gelben Farbstoff bei Schmetterlingen*. Aus den Flügeln des Citronenfalters, sowie aus denen einer großen Anzahl der Tagesschmetterlinge läßt sich durch einfache Behandlung mit W. ein gelber Farbstoff ausziehen. Man behandelt die Flügel erst mit heißem A. und Ä., in welchem der Farbstoff unl. ist, dann mit W., welches man eindampft und abkühlen läßt. Der Farbstoff scheidet sich als amorphe M. aus. Man kann ihn auch durch Einw. von verd. Alkalien in der Kälte und Fällung mit Essigsäure gewinnen. Jedes Individuum des Citronenfalters liefert etwas weniger als ein Milligramm des Farbstoffes, einige größere Arten der Gattung Callidryas liefern bis 5 mg. Die wss. Lsg. hat eine schöne blaue Fluoreszenz und reagiert stark sauer. Die Lsgg. in Alkalien sind dunkler, als die in W. In diesen Eigenschaften stimmt das Pigment mit der Mykomelsäure, einem gelben Derivate der Harnsäure, überein; indes ist seine Farbe eine mehr intensiv gelbe, als die der letzteren Säure. Außerdem giebt Mykomelsäure nicht die Murexidreaktion, während der Farbstoff dieselbe sehr deutlich giebt. Wird der Farbstoff kurze Zeit mit HCl gekocht, so entsteht Harnsäure, während bei längerem Kochen Harnstoff und andere, noch nicht näher bestimmte krystallinische Substanzen entstehen. Vf. vermutet, daß der Farbstoff ein Kondensationsprod. der Harnsäure mit der Mykomelsäure sei. Würden sich die beiden Säuren unter Austritt von zwei Molekülen W. vereinigen, so würde eine zweibasische Säure entstehen, deren Silbersalz 44,44% Silber enthält. Der Farbstoff liefert eine wohl charakterisierte Silberverb., die nach drei Analysen 44,61, 44,66 und 44,42% Silber enthielt. Der Vf. hofft, in Kürze, genügendes Material für eine genaue Elementaranalyse zu erhalten. (LChS. [20/6.*]; ChN. **60**. 57. 2/8.) BODLÄNDER.

Robert Irvine und **G. Sims Woodhead**, *Über die Kalkabscheidung der Tiere*. Den gewaltigen Massen von Calciumcarbonat gegenüber, welche noch jetzt von den die Meere bewohnenden Tieren abgeschieden werden, muß der verhältnismäßig geringe Gehalt des Meerwassers an diesem Kalksalz auffallen. Die Vermutung lag daher nahe, daß die Seetiere die Fähigkeit haben müßten, Calciumsulfat aufzunehmen und in Carbonat umzuwandeln. Da die Frage sich nicht an Seetieren lösen ließ, benutzte Vf. zwei andere Tiere, welche Calciumcarbonat in großen Massen absondern, zwei Hennen und einen Hahn. Die Tiere waren in einem Raume, in welchem sie keinen $CaCO_3$ aufnehmen konnten. Der Kalk, welchen sie mit ihrem Futter erhielten, betrug, als Carbonat berechnet, 1,4074 Gran. Daneben erhielten sie 100 Gran $CaSO_4$

und zum Trinken destilliertes W. So wurden sie 6 Wochen lang gehalten und legten während dieser Zeit 23 Eier, von denen zwei eine sehr dünne Schale hatten, die übrigen aber normal waren. In diesen Schalen waren im ganzen 954,42 Gran $CaCO_3$, welche die Vögel aus dem aufgenommenen Kalksulfat in der Versuchszeit gebildet hatten. (Nach der obigen Angabe hätten die Tiere nur 100 Gran Sulfat erhalten? Der. Ref.) Der in den Hennen aufgespeicherte Gehalt an Kalk würde, wenn er ganz in $CaCO_3$ umgewandelt zur Bildung von Eierschalen Verwendung fände, höchstens für drei Eierschalen ausreichen. (NRd. **4**. 415. 10/8.) SACHSSE.

R. W. Raudnitz, *Über die Verdaulichkeit gekochter Milch.* Die Verss. haten den Zweck, den Unterschied in der Verdaulichkeit von roher und gekochter Milch unter besonderer Berücksichtigung der Kalkaufnahme festzustellen. Sie wurden an einem Hunde in der Weise angestellt, dafs zuerst die frische, in der Kälte aufbewahrte Milch durch mehrere Tage, dann durch 2—4 Tage eine dem gefundenen Gehalte dieser Milch an N, Fett und Kohlehydraten unter Berücksichtigung der Ausnutzung nahezu entsprechende Nahrung aus fettfreiem Fleische, Butterschmalz und Brotkrume verfüttert, hierauf wieder dieselbe, aber gekochte Milch gegeben wurde. Das Abkochen der Milch erfolgte in Flaschen im Dampftopfe, also bei gespanntem Wasserdampfe. Als Mafs für den Erfolg des Kochens, d. h. für die Bildung von unl. Kalkphosphat benutzte Vf. auf Grund einer Arbeit SOLDNER's (**89**. I. 26) die Labfähigkeit der gekochten Milch. Zu diesem Zwecke wurde jedesmal eine kleinere Milchprobe gleichzeitig und gleich lange gekocht, und nach Abkühlung unter Zusatz einer sehr starken Labflüssigkeit bei 37° auf ihre Labfähigkeit geprüft. Da Vf. im dritten Teile der zweiten Versuchsreihe die durch das Kochen entstandenen unl. Kalkphosphate wieder in Lsg. bringen wollte, so benutzte er als Mafs des notwendigen Zusatzes von HCl abermals die Labfähigkeit. Der N. der gekochten Milch wurde in allen Fällen um ein Geringes schlechter ausgenutzt. Es kann dies nur auf das Kochen der Milch bezogen werden und nicht auf den Umstand, dafs die gekochte Milch älter war als die rohe Milch. Denn als in einer weiteren Versuchsreihe noch ältere sterilisierte Milch unter Zusatz von HCl verfüttert wurde, nutzte das Tier den N besser aus als vorher. Das Alter der Milch ist also von keinem Belang für die N-Ausnutzung. Was die Ausnutzung des Fettes anlangt, so legt Vf. auf die von ihm erhaltenen Zahlen keinen grofsen Wert, höchstens besagen dieselben, dafs hier ein Unterschied zwischen roher und gekochter Milch nicht nachzuweisen war.

Die für die Kinderernährung wichtigste Frage ist, ob sich bei dem Sterilisieren der Milch durch Kochhitze wesentliche Unterschiede bezüglich der Kalkresorption nachweisen lassen. Anderweite Erfahrungen liefsen vermuten, dafs aus gekochter Milch weniger Kalk aufgesaugt werde. Indes kann Vf. diese Vermutung durch die vorliegenden Ergebnisse noch nicht bestätigen, da bei der Kalkaufnahme Umstände auftraten, welche dieselbe nicht so einfach gestalten, wie eine Unters. der N- und Fettausnutzung. Versuche über Kalkresorption können nach dem Urteile des Vf.'s nur an solchen Tieren angestellt werden, welche den gesamten in der Nahrung enthaltenen Kalk zum Ansatz bringen, also nur an rasch wachsenden, vielleicht auch an vorher kalkausgehungerten Tieren. Die Veröffentlichung dieser ersten Mitteilung hat daher namentlich den Zweck, auf den methodischen Standpunkt bei Unters. der Kalkausnutzung aufmerksam zu machen. (Z. **14**. 1—14. 29/7.) SACHSSE.

E. Baumann und **A. Kast**, *Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei einigen Sulfonen.* Einige Versuche über das physiologische Verhalten von Sulfonen und Disulfonen, welche Vff. vor längerer Zeit begonnen haben, führten zur Beobachtung eines bemerkenswerten Zusammenhanges zwischen der Konstitution dieser Körper, ihrer Wirkung auf den Körper und den Veränderungen, welche sie im Tierkörper erleiden. Vfl. haben diese Beobachtungen zunächst an einer bestimmten Gruppe von Körpern zum Abschlusse ge-

bracht. Nachdem KAST gezeigt hatte, daſs das Diäthylsulfondimethylmethan, $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$, das Sulfonal, eine eigentümlich schlaferzeugende Wirk. besitzt, war es von Interesse, die Wirkung desselben mit anderen ähnlich konstituierten Verbb. zu vergleichen. Hierbei zeigte es sich, daſs die von OTTO und seinen Schülern untersuchten Disulfone, in welchen die Sulfongruppen an verschiedene C-Atome gebunden sind, sich als besonders geeignet erwiesen. Letztere werden nach ihrer Zus. und ihrem chemischen Verhalten in drei Reihen eingeteilt, welche durch die Formeln 1. $CH_2(SO_2R)_2$, Methylendisulfone, 2. $CHR'(SO_2R)_2$, Methenyldisulfone, 3. $CR'R''(SO_2R)_2$, Ketondisulfone, näher bezeichnet werden.

1. *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$, wurde einem Hunde in beträchtlicher Menge eingegeben, ohne daſs besondere Symptome auftraten. Aus dem Harn konnten erhebliche Mengen wieder gewonnen werden. Der Stoff ist also unwirksam.

2. *Äthylendiäthylsulfon*, $\frac{CH_2SO_2C_2H_5}{CH_2SO_2C_2H_5}$. Die Verb. ist in k. W. wl. Sie wird durch Einw. von Alkalien leicht gespalten, indem die eine der beiden Sulfongruppen in Form von Sulfinsäure austritt und ein Sulfonalkohol gebildet wird. Die Wirkung auf einen Hund war gleich Null, und der Stoff erschien im Harn wieder.

3. *Methylendimethylsulfon*, $CH_2<\frac{SO_2CH_3}{SO_2CH_3}$. Dieser bisher noch nicht beschriebene Körper wurde bei der Einw. von Methylmerkaptan auf Methylenchlorid und Natronlauge und darauf folgende Oxydation des Sulfids, $CH_2(SCH_3)_2$, mit Permanganat gewonnen. In W., A. und Ä. ll., krystallisiert, F. 142—143°, unzers. flüchtig. Die wss. Lsg. giebt mit Bromwasser krystallisierendes $CBr_2.(SO_2CH_3)_2$, welches bei 234° schm. Auch dieses Sulfon ist unwirksam und wird im Harn wieder ausgeschieden.

4. *Methylendiäthylsulfon*, $CH_2<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$, stimmt in seinem Verhalten gegen den Organismus mit dem des Methylendimethylsulfons überein.

5. *Äthylidendimethylsulfon*, $CH_3.CH<\frac{SO_2CH_3}{SO_2CH_3}$. Dieser ebenfalls noch nicht beschriebene Körper wurde aus Aldehyd und Methylmerkaptan dargestellt. Bei 122° schm. Krystalle, in 140 Tln. k. W. l., ohne Wirk. auf den Organismus.

6. *Äthylidendiäthylsulfon*, $CH_3.CH(SO_2C_2H_5)_2$, versetzt, wie KAST schon früher gezeigt, einen Hund in einen mehrere Stunden währenden Rauschzustand, der wiederholt durch ruhigen Schlaf unterbrochen wird. Die Wirkung ist nach ihrer Intensität etwas schwächer, als die des Sulfonals, was namentlich beim Menschen hervortritt. Im Harn tritt die Verb. wieder auf.

7. *Propylidendimethylsulfon*, $\frac{C_2H_5}{H}>C<\frac{SO_2CH_3}{SO_2CH_3}$. Die Verb. wurde aus Propylaldehyd und Methylmerkaptan dargestellt. Bei 97° schm. Krystalle, in 90 Tln. W. von 15° l. Die Substanz zeigt nur geringe Wirk. und wird zum Teil unverändert wieder ausgeschieden.

8. *Propylidendiäthylsulfon*, $\frac{C_2H_5}{H}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$. Dieses Disulfon krystallisiert aus W. in langen Nadeln, aus A. in kurzen Prismen. F. 77°, in 126 Tln. W. von 15° l. Bei entsprechend groſsen Gaben bleibt die toxische Wirk. nicht aus und tritt, wenn sie einmal erreicht ist, in weit intensiverer Form hervor, als es nach gleichen groſsen Gaben von Sulfonal der Fall ist. Aus dem Harn konnte nur wenig dieses Disulfons wieder erhalten werden.

9. *Dimethylsulfondimethylmethan*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{SO_2CH_3}{SO_2CH_3}$. Die Verb. krystallisiert aus W. und schm. bei 118°. 1 Tl. l. sich in 140 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur.

Sehr schwache Wirk. beim Menschen und beim Hunde. Weder bei diesem noch jenem zeigte sich nach starken Gaben unverändertes Disulfon im Harn.

10. *Dimethylsulfonäthylmethylmethan*, $\frac{C_2H_5}{CH_3}>C<\frac{SO_2CH_3}{SO_2CH_3}$, krystallisiert aus W. in bei 74° schm. Prismen, beim Eindampfen der Lsg. scheidet es sich als Öl ab, welches nur langsam erstarrt. Es treten nur leichte Symptome auf, die bald wieder verschwinden. Im Harn nur geringe Mengen von unverändertem Disulfon.

11. *Dimethylsulfondiäthylmethan*, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>C<\frac{SO_2.CH_3}{SO_2.CH_3}$. Bei 132—133° schm. Krystalle, die in 840 Tln. k. W. und 20 Tln. sd. W. l. sind. In A. ll. Die Verb. ist von dem isomeren Sulfonal nur dadurch verschieden, daſs die Äthyl- und Methylgruppen in dem letzteren ihre Stellung gewechselt haben. Man kann daher die Substanz als umgekehrtes Sulfonal bezeichnen. Zwischen derselben und dem Sulfonal herrscht in Bezug auf Wirk. auf den Hund und Mensch nahezu völlige Übereinstimmung.

12. *Sulfonal (Diäthylsulfondimethylmethan)*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$. Über diese Substanz liegen vielfache Beobachtungen vor, denen Vff. an dieser Stelle nichts wesentlich Neues hinzuzufügen haben.

13. *Trional*, $\frac{C_2H_5}{CH_3}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$. Das aus Methyläthylketon und Äthylmerkaptan dargestellte Disulfon bildet bei 76° schm. Krystalle, die sich in 320 Tln. k. W. l., ll. in Ä. und A. Es wirkt auf Tiere in derselben Art wie Sulfonal, die Wirk. ist aber stärker und von etwas längerer Dauer. Der Harn enthält kein unverändertes Disulfon.

14. *Tetronal*, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$. Die Verb. schm. bei 85° und l. sich in 450 Tln. k. W. Sie zeigt die stärkste hypnotische Wirk. unter allen Disulfonen, welche bisher untersucht wurden.

Von den vielfachen Schluſsfolgerungen, welche Vff. aus den vorstehenden Beobachtungen ziehen, führen wir hier folgende an: Die Intensität der Wirk. der einzelnen Disulfone ist nur durch die Zahl der in ihnen enthaltenen Äthylgruppen bedingt. Die Gruppe SO_2 als solche kommt bei der Wirk. der Disulfone nicht in Betracht, und die tertiär oder quaternär an C gebundenen Äthylsulfongruppen ($SO_2C_2H_5$) sind je einer in gleicher C-Bindung befindlichen Äthylgruppe äquivalent. In einer gewissen Bindung besitzt also die Äthylgruppe eine bestimmte pharmakologische Bedeutung, welche unter gleichen Bedingungen die Methylgruppe nicht zeigt. Vff. haben sich durch zahlreiche Beobachtungen überzeugt, daſs die drei- und vierfach äthylierten Disulfone beim Hunde eine Wirk. zeigen, deren Stärke der in den Verbb. enthaltenen Anzahl von Äthylgruppen entspricht. Die Namen Trional und Tetronal geben diesen Verhältnissen Ausdruck.

Aus allen Verss. geht hervor, daſs nur diejenigen Sulfone wirksam sind, welche durch den Stoffwechsel umgewandelt werden. Für den Eintritt einer hypnotischen Wirkung scheint aber auch von Bedeutung zu sein, daſs diese Zers. nicht sehr leicht, etwa nach Art der Verseifung eines Esters, zu Stande kommt. Ein Beispiel hierfür liefert der Diäthylsulfonacetessigester, $(C_2H_5SO_2)_2C.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, u. der Diäthylsulfonäthylacetessigester, $(C_2H_5SO_2)_2C.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$, welche beide unwirksam sind. Man kann daher wohl sagen, daſs der S-Gehalt oder die Sulfonbindung im Sulfonal indirekt an der Wirkung auf den Organismus beteiligt sind, insofern eine sehr feste Bindung von zwei Äthylresten durch dieselbe zu Stande kommt. Auf dieser festen Anfügung von Äthylgruppen beruht offenbar auch die begrenzte Fähigkeit des Organismus, das Sulfonal zu zerstören, und dadurch wird die Thatsache

erklärt, dafs auch nach excessiv grofsen Gaben von Sulfonal ein tödlicher Verlauf der Vergiftung bisher noch nicht beobachtet worden ist. (Z. **19**. 52—74. 22/7). SACHSSE.

Petschek und **Zerner**, *Über das Saccharin*. Das reine Saccharin hindert die Umwandlung der Stärke durch Ptyalin. Als Grenze der schwächenden Einw. auf die Amylolyse wurde 0,05% gefunden; bei der Malzdiastase scheint diese Grenze noch um 0,01—0,02% niedriger zu sein. Vollständige Hemmung des Fermentprozesses erfolgt bei ca. 0,25%. Die Behinderung ist aber nur eine Folge der sauren Rk. und fällt fort beim Neutralisieren der Saccharinlsg. oder bei Verwendung des Natronsalzes des Saccharins. Verss., betreffend die Pepsinverdauung an Lebenden, ebenso betreffend die Wirk. des Pankreasextraktes auf Stärke und die Wirk. des Trypsins zeigten ebenfalls, dafs nur die saure Rk. des Saccharins von Einfluſs ist. Das ll. Natronsalz desselben bringt dem menschlichen Organismus keinen Schaden, indem auch keine unangenehme Wirk. auf Respiration, Puls oder Niere jemals beobachtet werden konnte. Vff. wollen den Gebrauch des Saccharins nur gestattet wissen, wenn man es als Natronsalz verwendet. (CBl. f. ges. Therap. 1889. Hft. VI.; ZNH. **3**. 141 bis 144. Juli.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ferdinand Hüppe, *Einige Gesichtspunkte für die hygienische Beurteilung von Kläranlagen*. (WBr. **12**. 278—91. Wiesbaden. — C. **89**. II. 337.) PROSKAUER.

A. Theegarten, *Beiträge zur Untersuchung des Wassers des Wolgareservoirs und der Sammelbrunnen der Samara'schen Wasserleitung in sanitärer und chemischer Beziehung*. Zunächst beleuchtet Vf. die Bedeutung der chemischen und bakteriologischen Analyse für die Beurteilung des W. und hält die chemische und physikalische Unters. nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse für ausschlaggebend. Der Vers., Maximalwerte für gewisse mineralische Bestandteile des W. in Bezug auf seinen sanitären Wert festzustellen, mufs als verfehlt angesehen werden, da diese Zahlen nicht überall Geltung haben können. Vielmehr müssen zur sanitären Beurteilung vergleichende Unterss. aller Gewässer in einem gegebenen Rayon ausgeführt werden, und zwar mufs dabei von denjenigen Bestandteilen, die von der Zus. des Bodens abhängen, abgesehen werden. Hervorragende Beachtung verdienen die organischen Substanzen (Oxydierbarkeit und Glühverlust), Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor, teilweise auch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff.

I der nachfolgenden Tabelle ist W. (Temp. = 8,5° R.) aus dem Wolgareservoir, II aus dem Sammelbrunnen der Samara'schen Wasserleitung (Temp. 5° R.). 100,000 Tle. W. enthalten:

	I	II
Suspendierte Stoffe (100° getrocknet) . . .	0,65	fehlen
Suspendierte Stoffe geglüht	0,58	—
Rückstand (180° getrocknet)	33,95	75,68
Rückstand geglüht	30,75	70,48
CaO	9,59	19,37
MgO	2,54	5,54
Na_2O	2,23	8,84
K_2O	—	0,34
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,19	0,19
SO_3	7,39	19,38
Cl	0,94	8,73
SiO_2	1,01	1,13
P_2O_5	Spuren	

Freie und gebundene CO_2	6,11	11,8
$KMnO_4$-Verbrauch (Oxydierbark.) . .	2,71	0,62
Sauerstoffverbrauch („) . .	0,69	0,16
Härte (D.-Grade)	13,15°	27,12°.

NH_3, N_2O_3 und N_2O_5 sind in kleinen Mengen vorhanden. Die Wolga war zur Zeit der Analyse mit Eis bedeckt. (PRu. **28**. 417—21. 433—38. 2/7. Moskau. Chem. Lab. d. Universität.) PROSKAUER.

Georg Bächer, *Über bleifreie Glasuren.* Die Darst. des Geschirres mit bleifreier Glasur ist eine kostspielige, da das Brennen in besonderen Öfen bei sehr hoher Temperatur stattfinden muſs. Der Thon muſs so feuerfest sein, daſs er mit $^1/_8$ feinem Kiessand gemischt werden kann; ein kalkreicher Thon ist unbrauchbar. Man formt die Waren, läſst sie lufthart werden und bewirkt das Auftragen der Glasur, an der Auſsenwand durch Eintauchen in den Glasurbrei, innen durch Ausschwenken mit demselben. Das Brennen erfolgt in Flammenöfen bei beginnender Weiſsglut. Die billigste Glasur wird hergestellt durch Vermischen von 100 Tln. trocknem Lehm mit 20 Tln. Ockererde und Durchrühren mit einer Lsg. von 8 Tln. Pottasche in heiſsem W. Eine andere Glasurmasse wird bereitet aus 11 Tln. Feldspat, 15 Tln. gebranntem Kies, 9 Tln. Porzellanscherben, 9 Tln. kohlensaurem Kalk und $3^1/_2$ Tln. Kaolin. Diese Glasur wird nur für die Innenseite benutzt, für die Auſsenseite die oben beschriebene. Eine andere Innenglasur besteht aus 48 Tln. Kaolin, 6 Tln. Porzellanerde, 20 Tln. gebranntem, weiſsem Kies und 6 Tln. Feldspat. (Th. **13**. 419—20.) BODL.

Jos. Nevinny und **Ad. Jolles**, *Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrates über den Bleigehalt der Sodawasser-Syphonverschlüsse.* Die Ergebnisse einer Reihe von Unterss., welche auf Veranlassung einzelner Landesbehörden angestellt waren, zeigten, daſs der Metallgehalt der Sodawässer viel häufiger aus den Erzeugungsapparaten als aus den Syphonverschlüssen, welcher aus Blei enthaltenden Metalllegierungen hergestellt sind, in das W. gelangt, daſs aber auch Fälle vorliegen, wo der Bleigehalt ausschlieſslich vom Syphon herrühre. Neben Blei wurde auch Kupfer und Zinn im Sodawasser nachgewiesen. Der Bleigehalt der Syphonköpfe betrug meist über 50%, sogar bis 70%. Vff. ergehen sich nun über die Grundsätze, welche für die sanitäre Überwachung des künstlichen Mineralwassers maſsgebend sein müssen. Hierbei sei zu beachten: 1. Die Beschaffenheit des zur Sodawasserfabrikation in Verwendung kommenden W.; die genehmigte Wasserbezugsquelle müsse vor jeder sanitär bedenklichen Verunreinigung geschützt bleiben. 2. Die Reinlichkeit und Reinhaltung der Fabrikräume und der Apparate. 3. Die konstruktiven Verhältnisse der Apparate u. der Überleitung in die Syphons. Hierbei muſs der Übergang von Cu in das W. verhindert werden. 4. Der Syphonverschluſs soll höchstens 10% Pb enthalten. Die bisher im Gebrauche befindlichen Verschlüsse mit mehr Blei sollen nach zwei Jahren auſser Gebrauch gesetzt sein. Diese Gesichtspunkte hatte auch der oberste Sanitätsrat in Österreich angenommen. (ZNH. **3**. 137—39. Juli. [11/7.] Wien. Österr. Sanitätswesen.) PROSKAUER.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Thiocamf.* Das von REYNOLDS (**89**. II. 153) empfohlene, durch Einw. von SO_2 auf Campher entstehende Desinfektionsmittel ist schon 1846 von PARKES dargestellt und damals als Lösungsmittel für Kautschuk, Guttapercha, Harz etc. angewandt worden. (ChN. **60**. 36.) BODLÄNDER.

F. Wallis Stoddart, *Pfefferverfälschung.* Das vom Vf. (**89**. I. 445) angegebene Beschwerungsmittel für Pfeffer, welches aus Reisstärke, Baryt, Calciumcarbonat und Bleichromat besteht, wird auch jetzt noch vielfach angewandt; auſserdem kommt aber auch fein gepulverter Speckstein in Mengen von 10—15% für den gleichen Zweck in Verwendung. (Anl. **14**. 139.) BODLÄNDER.

Paul J. S. Girard, *Verfälschung der Pflanzenöle des Handels. Kritische Zusammenstellung der Methoden für die qualitative und quantitative Analyse.* Vf. giebt eine sehr ausführliche Beschreibung der verschiedenen, für die Unters. der vegetabilischen Öle vorgeschlagenen physikalischen und chemischen Methoden; Er hat dieselben experimentell geprüft und giebt eine Kritik der einzelnen. Die besprochenen physikalischen Methoden gründen sich auf Unters. der Kohäsionsfiguren, die Öl auf W. giebt, des spezifischen Gewichts, der Zähigkeit, der Löslichkeit in A., des Verhaltens der mit Eisessig gekochten Öle beim Abkühlen, der Wärmebildung bei Behandlung der Öle mit H_2SO_4 oder Chlorschwefel, des Erstarrungspunktes, des elektrischen Leitungsvermögens, des Verhaltens im Spektralapparat, des Brechungsvermögens und des Verhaltens gegen polarisiertes Licht. Die chemischen Methoden gründen sich auf das Verhalten der Öle bei Behandlung mit Salpetersäure und salpetriger Säure (POUTET), mit Salpetersäure allein (DIÉSEL), mit HNO_3 (BARBOT), mit H_2SO_4 (HEYDENREICH), mit H_2SO_4 und HNO_3 (BEHRENS), mit konz. H_2SO_4 (ROTH), mit H_2SO_4 D. 1,53 und mit HNO_3 D. 1,33 (CALVERT), mit verschiedenen Säuren bei wechselnden Temperaturen und Konzentrationen (CAILLETET), mit Schwefelcalcium, Chlorzink, Chlorzinn, H_2SO_4, sirupöser Phosphorsäure, Quecksilbernitrat und Kali (CHÂTEAU), mit einer Mischung aus 3 Teilen HNO_3 (40° B.) und einem Teil W. (HAUCHECORNE), mit HNO_3 von 40—42° B. (MASSIE); es werden ferner besprochen die Methoden von RENARD zur Erkennung von Arachisöl im Olivenöl, v. SOUCHÈRES für denselben Zweck, die auf der Einw. verschiedener Metalle beruhende Methode von LIVACHE (**88.** 1447), das Verfahren am Audoynaud, beruhend auf dem Verhalten von unreinem Olivenöl gegen Chromsäure, das Verhalten der Öle gegen Kali und Bleiessig nach LABICHE, das Verhalten gegen Silbernitrat nach BÉCHI (**87.** 1363) und MILLIAN (**88.** 693), das Verhalten gegen HNO_3 und Eiweifs nach BRULLE (**88.** 692) die HÜBL'sche Jodabsorptionsmethode, die Bromabsorptionsmethode von CAILLETET und das Verhalten gegen Goldchlorid nach HIRSCHSOHN (**89.** I. 36.). (Msc. **34.** 937—72.) BODLÄNDER.

Agrikulturchemie.

M. Märcker, *Die Ausnutzung der Kalisalze.* Vf. bespricht, wie anfänglich infolge mannigfacher Mifsgriffe die Hoffnung, die man auf landwirtschaftliche Verwertung der Kalisalze gesetzt hatte, nicht ganz in Erfüllung gegangen ist. Erst dem Eingreifen von RIMPAU-Cunrau und SCHULTZ-Lupitz habe man die landwirtschaftliche Lsg. der Kalifrage zu danken. Ersterer hat die rationelle Anwendung der Kalisalze auf seinen Moordammkulturen ausgebildet, und letzterer hat durch den erfolgreichen und konsequenten Ausbau seines Lupitzer Wirtschaftssystems den gleichen Dienst dem notleidenden leichten Sandboden geleistet. Seit dieser Zeit ist die Landwirtschaft Abnehmerin von Millionen Zentnern Kalisalze geworden, von welchen jetzt auch der Carnallit eine ausgebreitete Verwendung findet unter Verhältnissen, wo es auf eine etwas gröfsere Beigabe von chlorhaltigen Nebensalzen nicht ankommt.

Abnehmer der Kalisalze in erheblichem Mafse ist im Laufe der Zeiten der Tabakbau in den tropischen Gegenden und die Zuckerrohrindustrie geworden, und ebenso finden die Kalisalze zur Konservierung des Stickstoffes im Stalldünger ausgedehnte Anwendung. Rühmend erkennt Vf. zum Schlusse an, dafs die von den Inhabern der Kaliwerke geschlossene Konvention nicht zur Erhöhung der Preise der Düngesalze benutzt worden sei. (NZRüb. **23.** 34—35. 24/7.) SACHSSE.

C. Brunnemann, *Die Untersuchung zweier Proben aus den neuerlich aufgedeckten Kalisalzschichten im Salzwerk Inowraclaw.* Dieselbe ergab folgende Zus.:

	Glühverl.	Unl.	$Fe_2O_3.Al_2O_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	K_2SO_4	KCl	NaCl
I.	2,78	0,45	0,43	0,71	1,83	2,18	25,47	57,33
II.	3,22	0,38	0,53	7,29	2,85	2,22	21,63	61,88

Mit einem Gesamtkaligehalt von 17,25% in I u. 13,32% in II. (Landw. Centralbl. für die Prov. Posen **17**. 98; Bied. **18**. 571. August.) Sachsse.

E. Chuard, *Salpetersäure im Regenwasser.* Vf. bestimmte die Menge Salpetersäure im Regenwasser, welches während des Gewitters am 2. Juni von 5—6 Uhr abends auf dem Observatorium des Champ de l'Air gesammelt worden war. Die gefundene Quantität betrug 10 mg Salpetersäureanhydrid auf einen Liter W. Der von 7 Uhr an aufgefangene Regen enthielt kein N_2O_5 mehr. Da die Höhe des niedergefallenen Wassers 56,5 mm betrug, so ergiebt sich auf eine Fläche von 1 qm (56,5 l) ein Gehalt von 588 mg Salpetersäure. Für einen Hektar beträgt die Menge 5 kg 880 g, was einem Kilogramm 524 g Salpeterstickstoff entspricht. Da das gewöhnliche Verhältnis der Salpetersäure in Regenwässern 0,5—2 mg per Liter beträgt, so kann der Regenguſs vom 2. Juni als daran ausnahmsweise reich gelten, besonders in anbetracht der ungeheuren Menge niedergeschlagenen Wassers. Wenn einige Beobachter in der That schon 10 und selbst 16 mg Salpetersäure per Liter Regenwasser (diese letztere Zahl scheint nicht überschritten zu sein) festgestellt haben, so bezogen sich diese Daten auf Gewitterregen, deren Menge nicht mit der des Regens vom 2. Juni zu vergleichen war. Letzterer kann als einer jener Regengüsse verzeichnet werden, welche die unbeschränkt stärksten Mengen von Stickstoffverbb. mit sich geführt haben. (Soc. vandoise des sc. nat. Lausanne. [5/6.]; AGen. **22**. 68.) Wachter.

H. W. Wiley, *Die süſse Kassave (Jatropha Manihot oder Aïpi).* Die Pflanze wird in Florida als Futterpflanze gebaut und liefert gute Erträge, die sicher auf 700—900 hl pro ha zu veranschlagen sind. Nach dem Vf. enthalten die frischen Wurzeln nach Entfernung der Schale in Prozenten der Trockensubstanz:

Asche	Öl	in Ä. l.	in A. l.	Rohfaser	Stärke	Eiweiſs
1,94	1,27	0,74	17,43	4,03	71,85	3,47.

Unter Öl ist in obiger Tabelle das mit PAe. ausziehbare verstanden. Die im Ä. l. Stoffe bestanden dann nur noch aus Glykosiden, Alkaloiden, organischen Säuren. Der Stärkegehalt ist nach diesen Zahlen wie bei den besten Kartoffeln. Zwei Proben des Mehls zeigten folgende Zus.:

Wasser	10,56	11,86
Asche	1,86	1,13
Glykoside, Alkaloide, org. Säuren	1,50	0,86
Amide, Zucker, Harz	1,64	0,43
Dextrin, Gummi etc.	13,69	4,50
Rohfaser	2,85	5,63
N-haltige Körper	2,96	4,15
Stärke	64,63	70,13.

Auſser der süſsen Kassave giebt es eine bittere oder giftige, welche in der Rinde ein Gift enthält. Das bekannte Tapiocamehl wird aus der giftigen Art gewonnen, aber von dem giftige Safte leicht geschieden. (Agricultural Science **2**; Bied. **18**. 572. August.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

Axel Hamberg, *Über Karyopilit, ein neues wasserhaltiges Manganoxydulsilikat.* Das neue Mineral kommt mit Brandtit, Sarkinit u. krystallisiertem Blei in der Grube Harstigen bei Pajsberg im Vermland vor. Es ist im Innern fasrig, von brauner Farbe. Die Lichtbrechung u. Doppelbrechung ist schwach, die Fasern löschen längs orientiert

aus. Die Längsrichtung ist die Richtung für die gröfsere Elastizität. D. 2,83—2,91. Härte etwas höher als die des Kalkspats. In allen Mineralsäuren l. Die Analyse ergab SiO_2 36,16, MnO 46,46, MgO 4,80, CaO 0,28, PbO 0,37, Fe_2O_3 1,33, Al_2O_3 0,35, $(NaK)_2O$ 0,20, Cl 0,09%. Daraus folgt die ungefähre Formel $Mn_4Si_3O_{14} + 3H_2O$. Dem von SCHEIBE beschriebenen Inesit u. dem Rhodotilit von FLINK steht das Mineral nahe, doch unterscheiden es die optischen Eigenschaften davon. Chemisch näher steht es IGELSTRÖMS Ekmanit, welcher ein wasserhaltiges Eisenoxydulsilikat ist. Das Mineral ist immer jünger als der Kalkspat u. Baryt, während die mitbrechenden Manganaugite älter als diese sind. (Geolog. Foeren i Stockholm Foerhdlgr. 1889 **11**. 30; ChZ. **13**. Rep. 231. 17/8.) SACHSSE.

Axel Hamberg, *Über Flinkit, ein neues wasserhaltiges Manganarseniat.* Die kleinen, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystalle des neuen Minerals sind von grüner Farbe u. kommen mit Karyopilit (s. o) u. Sarkinit an demselben Fundorte vor. Die Härte ist etwas gröfser als die des Flufsspats, das D. 3,87. Das Mineral ist spröde, l. sich in HCl u. H_2SO_4, nicht aber in Salpetersäure. Die Krystalle sind tafelig nach (001) und gestreckt nach der Makrodiagonale b; sie sind zu federbuschartigen Aggregaten vereinigt und beinahe mit der Brachydiagonale parallel gestellt. Eine Analyse ergab als wahrscheinliche Zus. H_2O 9,0, MgO 1,7, CaC 0,4, MnO 35,8, F_2O_3 1,5, Mn_2O_3 20,2, As_2O_5 29,1, Sb_2O_5 2,5%, woraus Vf. die Formel $Mn_2(O_3.AsO)_2 4MnO 4H_2O$ ableitet. Dieselbe steht der des Synadelphits von Szögren sehr nahe. (Geolog. Foeran Foerhdlgr. 1389. **11**. 215; ChZ. **13**. Rep. 321. 17/8.) SACHSSE.

Istrati, *Chemische Zusammensetzung des rumänischen Steinsalzes.* Vf. schildert zunächst das Salz nach seinem Vorkommen, ferner die Verwaltung der Werke und die Ausbeute derselben. In der Nähe der Salzlager befinden sich immer Petroleumquellen, man hat selbst hier und da kleine Petroleumquellen aus den Salzspalten hervortreten sehen. Indes verschwindet der Geruch nach Petroleum nach dem Pulverisieren und Erhitzen des Salzes auf 50—60°. Vf. teilt dann eine Anzahl von Analysen mit, welche den Reichtum des Salzes an NaCl (über 99%) ergeben. Das Steinsalz hält vielmehr Gase eingeschlossen, wie z. B. das Stafsfurter Salz. Das Gas besteht zum grofsen Teile aus KW.-stoffen, welche durch Br absorbiert werden, u. aus freiem Sauerstoff, enthält aber keine CO_2. Das Hervorbrechen der Gase giebt zu kleineren oder gröfseren Explosionen Veranlassung. (BPar. [3.] **2**. 4—8 5/7.) SACHSSE.

Th. M. Chatard, *Über Urao.* Im Anschlufs an seine frühere Arbeit über die amerikanischen Alkaliseen und ihre Wässer (**88**. 1221) untersuchte der Vf. die freiwilligen Absätze des einen derselben, des Owenssees, Kalifornien. Aus den Resultaten dieser Unterss. im Zusammenhalt mit einer kritischen Prüfung der schon vorhandenen Analysen der natürlichen Natriumcarbonate kommt er zu dem Schlusse, dafs nur ein Salz existiere: $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$, u. dafs sich alle Abweichungen von dieser Formel durch die Verunreinigungen, vielleicht auch gelegentlich durch einen Überschufs an $NaHCO_3$ im Gemenge erklären lassen. Das ist BOUSSINGAULT's *Urao*, während hiernach KLAPROTH's *Sesquicarbonat* (*Trona*) zu kassieren sein würde. Von seinen Analysen beziehen sich Nr. 1 u. 2 auf dasselbe Stück eines einer wiederholten Umkrystallisierung unterworfenen Verdunstungsproduktes. Der erste Nd. aus dem Seewasser ist durch Mutterlauge stark verunreinigt u. wurde deshalb in Seewasser wiederholt gelöst. Dabei entstanden Krystalle, die an den oberen Enden (Nr. 1) gut entwickelt und durchsichtig waren, während gegen die Mitte (Nr. 2) ein weifsliches Mineral beigemengt war. Die $D.^{21.7°}$ wurde in Bzl. zu 2,1473 bestimmt. 3. Sogen. *Twig* (Zweig, Rute) bildet sich auf Grashalmen in einer kleinen Lagune der Ostseite des Owenssees: korallenartige Äste sind cylindrisch u. von radialfaseriger Struktur, zum Teil mit Sand und Chlornatrium stark verunreinigt. Nr. 4. Sogen. *Lagune*, dünne Blättchen mit rauher Oberfläche ebenfalls in einer kleinen Lagune gebildet. Nr. 5. Sogen. *Beachvat* (Gestade-Kübe, -Bottich), in einer Grube nahe dem

See gebildet, Absatz aus Sickerwasser des umgebenden Bodens, welches sich vom Seewasser etwas in der Zus. unterscheidet.

	1.	2.	3.	4.	5.
Unl. anorg. Substanz . .	0,02	0,22	2,92	0,40	4,10
Unl. organ. Substanz . .	—	—	0,14	0,12	0,27
SiO_2	—	0,10	0,05	0,09	0,04
CaO	—	—	—	0,06	—
MgO	—	—	—	0,02	—
K_2O	—	—	—	Spur	—
Na_2O	40,995	41,26	40,22	40,08	39,36
Cl	0,193	1,57	2,73	0,21	1,83
SO_3	0,702	0,79	0,76	0,63	0,84
CO_2	38,13	37,00	35,24	37,50	35,10
H_2O	20,07	19,62	18,31	19,94	18,58
Summe	100,11	100,56	100,37	99,05	100,12
O abzüglich für Cl . .	0,04	0,35	0,61	0,05	0,41
Rest	100,07	100,21	99,76	99,00	99,71.

Die folgende Tabelle giebt die Zahlen nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 reduziert im Vergleich mit den Werten der Formel $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$:

	1.	2.	3.	4.	5.	Formel
Na_2CO_3 . . .	46,57	47,20	46,76	50,35	46,65	46,90
$NaHCO_3$ . . .	37,03	36,22	37,04	32,53	36,83	37,17
H_2O	16,40	16,58	16,20	17,12	16,52	15,93
Summe . . .	100	100	100	100	100	100.

Man sieht, in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen (Nr. 4), bleiben die Abweichungen unter 1%. Hier mögen abnorme Verhältnisse, durch wechselnde Konzentration der in der Lagune enthaltenen Fl., vorliegen. Es sind demnach auch diese sich durch freiwillige Verdunstung bildenden Salze Urao, keine Trona. Der Vf. beweist nun weiter, daſs sich auch bei künstlicher Darst. der betr. Salze nur Urao u. nicht Trona bildet, indem er die Verdampfungsrückstände aus Lsgn. analysierte, welche in folgenden Verhältnissen dargestellt waren (Chlornatrium wurde beigesetzt weil es erfahrungsmäſsig die Krystallisation erleichtert):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$NaHCO_3$ in g . .	10,5	21,0	10,5	10,5	42,0	5,25
Na_2CO_3 in g . .	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	3,50
NaCl in g . . .	29,25	29,25	14,62	58,5	58,5	29,25.

Die Analyse der sich absetzenden Krystalle (bei Nr. 1, 3, 4 und 6 nadelförmig, bei Nr. 2 u. 5 tafelförmig) ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_2O	19,58	11,78	19,54	19,42	11,63	18,91
CO_2	38,73	51,69	37,88	37,76	51,52	36,46
Na_2O	40,07	36,54	41,02	39,85	36,49	39,32
NaCl	1,46	0,51	1,72	2,88	n. best.	5,58
Summe . . .	99,84	100,52	100,16	99,91	99,64	100,27.

Hiernach würden die gebildeten Salze zu folgenden Prozentsätzen Urao enthalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Urao	93,15	0,89	90,08	96,56	1,37	87,92
$NaHCO_3$ . . .	4,70	98,01	0	0,30	97,57	0
$Na_2CO_3.H_2O$ . .	0	0	7,89	0	0	6,27
H_2O	0,53	1,11	0,47	0,17	0,70	0,50
NaCl	1,46	0,51	1,72	2,88	n. best.	5,58.

Es stellte sich ferner heraus, dafs, wenn eine Lösung von reinem Na_2CO_3 genügend lange der Luft ausgesetzt blieb, um Kohlensäure zu absorbieren, sich selbst aus dieser Urao niederschlug. (Sil. [3.] **38**. 59—64. 1/7.) NIES.

E. F. Ayres, *Notiz über die Krystallformen der Trona (Urao.)*. Als Untersuchungsobjekte dienten bis 15 mm grofse, aber nicht besonders gut entwickelte natürliche Krystalle vom Boraxsee, San Bernardino County, Kalifornien, und die von CHATARD (vgl. das vorausgehende Referat) gewonnenen künstlichen Krystalle. Die letzteren, 8—15 mm grofs, waren zur Messung geeigneter. Gegenüber den Angaben von ZEPHAROVICH ergaben sich an bisher noch nicht beobachteten Flächen 111 und 211; die Axenelemente wurden in guter Übereinstimmung mit ZEPSAROVICH gefunden:

	a	: b :	c	ac
AYRES:	2,8426	: 1 :	2,9494	76° 31′,
ZEPHAROV:	2,8459	: 1 :	2,9696	77° 23′.

(Sil. [3.] 38. 65—66. 1/7.) NIES.

G. F. Kunz, *Mineralogische Notizen über Flufsspat, Opal, Bernstein und Diamant. Flufsspat*; ein schmaler, seit längerer Zeit bekannter Flufsspatgang, der in Urkalk zu Macomb, St. Lawrence County, New-York, aufsetzt, bläht sich in der Tiefe zu einem Hohlraume von 5—6 m Durchmesser auf, dessen Seitenwände von Krystallen überreich bedeckt sind, so dafs Einzelkrystalle von 2,5—15 cm Gröfse und zusammenhängende Gruppen von 0,6—1 m Gröfse gewonnen werden konnten und die ganze Ausbeute des einzigen Hohlraumes auf 15 Tonnen Flufsspat geschätzt wird. Der Flufsspat ist hexaedrisch, oft mit Oktaederflächen, meist seegrün gefärbt, nur am Saalband smaragdgrün. In einem begleitenden Steinmark kommen schön ausgebildete Tetraeder von Kupferkies vor. — *Bernstein*; seit mehreren Jahrzehnten kommen Stücke eines sehr schönen goldgelben, stark fluoreszierenden Bernsteins aus dem südlichen Mexiko nach dem Norden. Ein der Unters. unterworfenes durchaus durchsichtiges Stück war 10 zu 7,5 zu 5 cm grofs. Die Eingeborenen, welche das Material an die Küste bringen, behaupten, es gäbe davon im Innern solche Massen, dafs man es zum Feueranmachen benutze. *Opal*; ein grauweifses, 40 zu 25 zu 12 mm grofses Stück Feueropal mit vorzüglichem Farbenspiel wurde am John Davis Flusse, Crook County, Oregon, gefunden. — *Diamant*; im Sommer 1888 soll ein kleiner Diamant auf einem Felde 300 m vom Cabin Fork Creek, Russell County, Kentucky, gefunden worden sein. Die in der Nachbarschaft stehenden Gesteine sind (abgesehen von Trümmermaterial) Granit und Schiefer. (Sil. [3.] **38**. 72—74. 1/7.) NIES.

H. A. Wheeler, *Plattnerit von Idaho*. Ein eigrofses Stück eines derben, eisenschwarzen, äufserlich mit Brauneisen überzogenen Minerals von der D. = 9,411 erwies sich als Bleidioxyd und enthielt neben 1,62% SiO_2, 1,12% Fe_2O_3 83,69% Blei, 96,63% PbO_2 entsprechend (Summe = 99,37). Es stammt von einer der Bleigruben im Distrikt Coeur d'Alène, Idaho. In einer Anmerkung giebt W. S. YEATES den Fundort (oder einen zweiten?) als Grube You Like, Mullen, Idaho und die D. 8,56 an. (Sil. [3.] **38**. 79. 1/7. [21/5.] St. Louis. Washington. Univ.) NIES.

J. Lemberg, *Zur Kenntnis der Bildung und Umbildung von Silikaten*. Um Aufklärung über die eigentümliche Erscheinung anzubahnen, dafs Sodalith bereits in den ältesten Tiefengesteinen, der chemisch ganz nahverwandte Hauyn jedoch lediglich in den jüngeren Ergufsgesteinen sich findet, wurden folgende Verss. angestellt. Hauyn von Niedermendig (1) wurde mit $CaCl_2$-Lsg. 200 Stunden im Digestor, in einem anderen Falle mit $MgSO_4$-Lsg. behandelt; es entstand die Verb. 2 u. 3. Mit reinem W. 200 Stunden erhitzt, hatte der Hauyn wenig W. aufgenommen. Ferner wurde Sodalith von Ditro (4) unter gleichen Bedingungen sowohl mit $CaCl_2$- als auch mit $MgSO_4$-Lsg. behandelt. Die Umwandlung in die Prodd. 5 und 6 erfolgte weit

schwieriger als bei Hauyn. Eläolith von Brevig wurde gleichfalls mit $MgSO_4$-Lg (7) und mit $CaCl_2$-Lsg. (8) behandelt, ferner Cancrinit mit erster Lsg. (9), wobei C abgespalten wurde, ebenso ein früher künstlich dargestellter Kalinephelin von d Formel ($K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) (10). Nach vorstehenden Verss. werden also in den b Silikaten CaO und das Alkali leicht durch H_2O und MgO ersetzt. Angefü Kalinephelin mit $BaCl_2$ ergab 11, ein ähnliches Silikat entstand unter Einw. v $BaCl_2$ aus Sodalith. Es lehren diese Verss., daſs durch $MgSO_4$-Lsg., Sodalith u Hauyn gleich leicht umgewandelt werden, während durch $CaCl_2$ die Umbildung d ersteren zwar bei weitem langsamer, aber doch noch relativ so schnell erfolgt, d man nicht mit Grund behaupten kann, es sei vielleicht aus einem Eläolithsyenit d leichter zersetzbare Hauyn verschwunden, nur der Sodalith habe sich zu kon vieren vermocht. Weit näher liegt es, zu vermuten, daſs das Vorhandensein, b Fehlen des Hauyn nicht in erster Linie an das geologische Alter der betreffend Eruptivgesteine, sondern an deren Erscheinungsform dergestalt verknüpft sei, d derselbe sich lediglich in den Ergussgesteinen sich findet, den Tiefengesteinen a fehlt. Es ist auch zu berücksichtigen, daſs in der Weiſsglut der Hauyn bin kurzem seine SO_3 verliert. Bezüglich der genetischen Verknüpfung des Hauyn m den jüngeren Ergussgesteinen hat der Vf. sich folgende Anschauung gebildet. Es anzunehmen, daſs aller Schwefel in Form glutbeständiger Schwefelmetalle in d oberen Schichten des Erdmagmas sich vorfand, ferner, daſs seit der archäisch Periode oder der Carbonzeit der O-Gehalt der Atmosphäre in der Zunahme begri und darum auch die energische Bildung von Sulfaten aus den Schwefelmetallen e in den späteren Erdperioden vor sich ging. Hauyn entstand somit erst in ei Zeit, da den Schichten der Erdrinde gröſsere Mengen von Sulfaten einverleibt wa die bei Eruptionen gelegentlich in den Krater einstürzten, eingeschmolzen wurden in den jüngeren Ergussgesteinen so die Bildung von Hauyn herbeiführen konn In den Tiefengesteinen, die nie mit der Atmosphäre in Verb. treten, vermochte Hauyn sich zu keiner Zeit zu bilden. Wo endlich Oceanwasser zu dem Erup magma hinzutreten konnte, wird neben genanntem Mineral sich auch viel Sodal gebildet haben. Ebenso wie der Hauyn, so ist auch der Leucit auf die jüngere Ergussgesteine beschränkt, und man wird noch weniger als beim Hauyn bei d noch widerstandsfähigerem Leucit das Fehlen in den älteren Tiefengesteinen als d Werk der Verwitterung und Umwandlung erklären können; giebt er doch, wie d Vf.'s Verss. lehren, an Beständigkeit gegen hydrochemische Umwandlung dem Eläoli durchaus nichts nach. Vf. glaubt nun annehmen zu müssen, daſs unter dem be trächtlichen Drucke, unter welchem Tiefengesteine sich zu bilden hatten, Leucit nic aus dem geschmolzenen Magma sich ausscheiden konnte. Da nun nach Spring durc Druck nur solche Verbb. sich bilden, deren Volumsumme kleiner ist als das des Kom ponenten, und da nach früheren Unterss. des Vf.'s der normale Leucit wahrschei lich sich zusammensetzt aus gleichen Molekülen eines basischen und sauren Leuci ($K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ u. $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), so ist weiter zu folgern, daſs das in den Er gussgesteinen den Leucit bildende Silikatmolekül unter Druck etwa Orthoklas und unter Hinzutreten von Natron, Nephelin bildete. — Wenn man zu Glas geschmolzene Silikate bei 200° längere Zeit bis über 1000 Stunden mit H_2O behandelt, so erhält man Hydrate; diese wurden dargestellt von verglastem Oligoklas von Ytterby (13), von Andesin von Popo-skaven (14), von Labrador von Helsingfors (15). In früheren Arbeiten ist wahrscheinlich gemacht, daſs zu jedem Feldspat ein Analcim gehört. Sollten hier nun gemischte Ca-Na-Analcime vorliegen? Diese müſsten sich durch K_2O-Lsg. in einen Leucit verwandeln lassen! No. 14 mit 10%iger K_2CO_3-Lsg., die mit KCl gesättigt war, lieferte 15, ein von der Leucitzusammensetzung in der Tha wenig abweichendes Silikat, das durch Behandeln mit NaCl bei 100° sich in 17 um setzte, ein Silikat, das kaum von normalem Analcim sich unterscheidet. Die Um-

wandlung des Oligoklashydrates 13 in die entsprechende Leucitverb. gelang nicht. Ähnliche Verss. mit verglasten Silikaten wurden noch angestellt an geschmolzenem Natrolith, Eläolith von Brevig, der im verglasten Zustande besonders schnell hydratisiert wird, einem Na-Desmin und Oligoklas von Zöblitz. Bei Ggw. alkal. reagierender Salze ging die Hydratation noch schneller von statten, und es wurde im letzteren Mineral sämtliches Ca durch Na ersetzt (Silikat 18). Verglaster Leonhardtit von Schemnitz hatte nach 1100 stündigem Behandeln mit H_2O bei 220° 18,3% H_2O aufgenommen (19). Zur Entscheidung der Frage, wie sich ein krystallisiertes Silikat gegenüber der Behandlung mit H_2O verhält, wurde Labrador von der Paulsinsel 2045 Stunden mit H_2O bei 230° behandelt; derselbe hatte sich absolut nicht verändert. Daraus darf man wohl schliefsen, dafs in allen ursprünglich glashaltigen Gesteinen sich dieses vollständig verändert haben kann, ohne dafs die krystallisierten Bestandteile wesentlich beeinflufst werden. Ebenso läfst sich die Erscheinung, dafs um Porenwandungen glasiger Gesteine häufig doppeltbrechende Zonen auftreten, zum Teil wohl darauf zurückführen, dafs Wassereinschlüsse vom umliegenden Glas unter Bildung von krystallinischen Hydraten resorbiert wurden.

Tremolit vom St. Gotthardt (20) zu Glas geschmolzen, lieferte nach 150 Stunden bei 200° das Hydrat (21), welches beim Trocknen an der Luft CO_2 angezogen hatte. Wollastonit von Orawitza einen Monat mit $MgCl_2$ bei 100° behandelt, ergab 22, entsprechend der Formel $MgO.SiO_2.2H_2O$. Bei Behandeln mit K_2CO_3-Lsg verhielt sich das Mg-Silikat sehr widerstandsfähig. — Im Anschlufs hieran wurde an einer Anzahl wasserhaltiger Mineralien (Kaolin, Serpentin und Pechstein) festgestellt, dafs das durch schwaches Glühen ausgetriebene basische W. allmählich durch Behandeln mit W. bei höherer Temperatur wieder aufgenommen werden kann. — Sorgfältig gereinigter Andalusit von Lisenz von der Zus. 23 wurde mit Na_2CO_3-Lsg. 195 Stunden bei 210° erhitzt; nach Abzug des etwa 18% betragenden unveränderten Minerales bleibt der Zeolith 24, anscheinend Analcim, zurück. Bei analoger Behandlung eines Cyanites von Franklin entstand hauptsächlich Analcim ebenso bei derjenigen des Topas vom Schneckenstein. Ähnliche Resultate lieferte die Einw. von Alkalicarbonatenlsgg. Es ergiebt sich also hieraus, dafs die gegen die stärksten Säuren widerstandsfähigen Mineralien Andalusit, Cyanit und Topas durch Lsgg. von Alkalicarbonat u. -silikaten rasch verändert werden.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	NaCl	$CaCl_2$	
1.	1,12	32,14	28,22	8,00	—	1,27	15,54	12,03	0,74	—	
2.	8,82	36,05	30,70	15,06	—	—	—	—	—	8,30	
3.	22,58	35,55	30,01	9,018	—	2,38	0,30	—	—	—	
4.	1,84	37,55	31,09	0,54	—	—	18,31	—	10,28	—	
5.	4,45	38,77	31,60	7,25	—	—	11,26	—	6,32	0,35	
6.	28,93	32,45	28,30	—	10,12	—	0,20	—	—	—	
7.	17,07	39,89	30,76	—	9,22	1 50	1,58	—	—	—	
8.	5,49	43,82	33,81	16,38	—	—	0,50	—	—	—	
9.	27,23	32,64	26,54	—	12,59	1,00	—	—	—	—	
10.	23,38	36,36	30,04	—	10,22	—	—	—	—	—	BaO
11.	3,45	30,87	26,21	—	—	0,50	—	—	—	—	38,97
12.	4,39	31,66	25,91	—	—	—	—	—	—	—	38,04

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O.
13.	8,65	57,91	21,27	3,35	—	0,50	8,32
14.	8,40	54,80	23,63	5,73	—	0,77	6,67
15.	9,15	50,92	26,00	8,50	—	0,53	4,90
16.	1,72	53,91	23,32	0,24	—	20,56	0,25
17.	9,19	53,63	23,45	0,20	—	—	13,53

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O.
18.	9,15	59,97	19,10	—	—	—	11,78
19.	18,31	49,98	20,52	10,74	—	0,45	—
20.	2,22	58,60	0,91	13,51	24,76	—	—
21.	21,37	45,47	0,60	10,48	18,60	—	CO_2 3,48
22.	27,74	43,42	0,40	—	28,44	—	—
23.	0,95	35,06	63,62	—	—	—	—
24.	8,13	52,84	24,14	—	—	—	14,57

(ZDG. **40**. 625—56.) SAUER.

A. Osann, *Über den Cordierit führenden Andesit von Hoyazo (Cabo de Gata).* Die Heimat des in allen mineralogischen Sammlungen verbreiteten Cordierites von Cabo de Gata ist der Hoyazo, ein kleiner Hügel am Westrande der Sierra Alhamilla, etwa 2 km südlich von der Stadt Nigar in der spanischen Provinz Almeria (Granada). Gegenüber der Auffassung der spanischen Geologen wurde vom Vf. festgestellt, daß der Hoyazo keinen Explosionskrater darstellt, vielmehr die das andesitische Eruptivgestein überlagernden Tertiärmassen notorisch jünger als dieses sind. Die kraterförmige Terrainexcavation beruht jedenfalls auf einer Erosionserscheinung. Das Eruptivgestein des Hoyazo ist ein Glimmerandesit, in dessen schwarzer, im Schliff nahezu farbloser, aus einem H_2O-haltigem Glase bestehender Grundmasse ausgeschieden sind: trikliner Feldspat, Biotit monokliner u. rhombischer Pyroxen, Hornblende u. Einschlüsse beobachtet werden von Körnern von Quarz, Granat u. Cordierit; bei mikroskopischer Betrachtung kommen hierzu noch: Cordierit in zierlichen, modellgleichen, die Grundmasse in aufserordentlicher Anzahl erfüllenden, bis zu 0,006 im Durchmesser herabgehenden Kryställchen, Zirkon in gerundeten Formen, Apatit u. Erze. Ihrer D. von 2,68—2,71 u. Auslöschung von 14—22° auf 0P zufolge gehören die Feldspäte der Labrador-Bytownitreihe an. Der Biotit besitzt einen grofsen Axenwinkel und ist oft nach dem TSCHERMAK'schen Gesetze verzwillingt. Der spärliche rhombische Pyroxen ist ein Bronzit u. mit dem monoklinen Pyroxen zuweilen verwachsen. Der Cordierit spielt in dem Gesteine eine hervorragende Rolle teils in Form deutlicher fremder Einschlüsse bis zu Haselnufsgröfse, teils als ursprünglicher Gemengteil. Im letzteren Falle zeigen die Kryställchen fast ausnahmslos sechs Felderteilung, also Drillingsbildung.

Das Zwillingsgesetz ist das gewöhnliche. Die gröfseren Cordierite sind reich an farblosen Nädelchen von Sillimanit. In dickeren Präparaten ist Pleochroismus an Cordierit wahrzunehmen: a = gelblichweifs; b = dunkelviolett; c = hellerviolett. Eine von J. SAVELSBERG ausgeführte Bauschanalyse des Gesteines ergab die Werte unter 1. Der für einen Glimmerandesit zu hohe Kieselsäuregehalt ist auf die fremden Einschlüsse von Quarzkörnern zurückzuführen; der hohe K_2O-Gehalt deutet auf ein kaliumreiches Glas. Da alle Gemengteile vollständig frisch sind, so ist das H_2O der Analyse lediglich dem Glase zugehörig zu betrachten.

In vereinzelten Blöcken im Hoyaza verbreitetes Gestein besitzt äufserlich einen dioritartigen Habitus u. ist als Tiefenfacies des Andesits, die an basischen Bestandteilen, besonders malakolithartigen Augit mit Umwachsungen von Biotit und Hornblende reicher als die Ergufsfacies u. frei von den fremden Einschlüssen ist, zu betrachten. — Die im obigen Glimmerandesit beobachteten fremden Einschlüsse gehören drei verschiedenen Typen an:

1. Quarzbrocken, bis faustgrofs, oberflächlich wie angeschmolzen erscheinend, sonst aus reiner Quarzmasse gebildet. — 2. Knollen von Quarz u. Cordierit in Verwachsung, zuweilen in schriftgranitischer Durchdringung. Der Cordierit besitzt in diesen oft deutliche Absonderung nach der Basis. Eine Analyse des zuweilen äufserst reinen Cordieritmaterials ergab nach dem Verf. die unter 2 mitgeteilten Werte und die Formel: $3(Mg,Fe)O, 3(Al,Fe)_2O_3.8SiO_2$; D = 2,625—2,628.

3. sind Einschlüsse eines grobflaserigen Biotitgneises ziemlich häufig, der reich an Cordierit u. Granat ist. Letzterer besitzt Dimensionen bis zu 2 cm im Durchmesser u. Krystallflächen 202 und ∞O. Die Granateinschlüsse der Andesites entstammen offenbar diesem Gneise. Der Cordierit desselben ist besonders reich an den farblosen für Sillimanit zu haltenden Nädelchen, welche mit Hilfe von HFl isosiert, in der That auch als ein reines Thonerdesilikat sich herausstellten (3).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	63,75	17,62	3,00	3,26	3,41	2,50	1,75	2,40	2,77
2.	48,58	32,44	3,15	9,17	6,63	MnO = Spur			
3.	35,43	63,52	—	—	—	—	—	—	—

(ZDG. **40**. 694—708.) SAUER.

A. Böttiger, *Beiträge zur Kenntnis der Granite des Fichtelgebirges und ihrer Umwandlungsprodukte.* Vf. hat mit vorliegender chemischer Unters. einer Anzahl der wichtigeren Granittypen des Fichtelgebirges eine fühlbare Lücke auf dem Gebiete der Petrochemie ausgefüllt. Es wurden nicht nur Bauschanalysen der betr. Gesteine ausgeführt, sondern auch von einzelnen Bestandteile isoliert und für sich analysiert. Doch mufs zur Beurteilung der letzteren Analysen bemerkt werden, dafs sich der Vf. zur Isolierung der Granitgemengteile der Lupe und Pincette bediente, also nicht entfernt jenen Grad der Reingewinnung erreichte, wie ihn die schon seit Jahren in der Petrographie eingeführte Methode des Isolierens mit Hilfe spez. schwerer Flüssigkeiten sichert. Die Analysen beziehen sich auf folgende Vorkommnisse: 1. Auf den Granit des kleinen Hornberges (mittelgrobkörnig, reich an Kaliglimmer neben schwarzem Lithioneisenglimmer); 2. den Granit vom Reuthberge bei Gefrees mit wenig Muscovit; 3. den Granit vom Epprechtstein bei Kirchenlamitz; 4. den porphyrischen Granit vom Schneeberge mit wenig access. Muscovit; 5. den porphyrartigen Granit vom Ströhlenberge bei Redwitz mit wenig hellem Glimmer; 6. den frischen Granit von der Luisenburg bei Wunsiedel; 7. dazu auf den porphyrartigen Granit von Platten (Böhmen).

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O
1.	74,03	0,27	13,60	0,09	0,95	0,30	0,15	6,14	3,71	Spur	1,17
2.	71,58	0,31	14,08	1,40	1,27	2,01	0,93	4,85	3,31	Spur	1,18
3.	77,48	0,23	11,61	0,57	1,63	0,43	0,27	3,73	2,48	Spur	1,56
4.	75,25	0,18	13,18	0,28	1,23	0,65	0,02	4,55	2,91	Spur	0,64
5.	68,90	0,24	16,56	1,77	1,64	1,80	1,34	3,11	3,90	Spur	1,91
6.	71,93	0,27	15,27	0,59	2,10	1,60	0,46	5,30	2,61	Spur	0,69
7.	73,70	0,30	13,60	0,56	1,76	0,96	0,36	4,31	2,64	Spur	1,22.

Aufserdem wurden noch qualitativ nachgewiesen in:

1. TiO_2, Fl, Cu, Ba; 2. Fl, Ba, Cu; 3. Cu, Ba; 4. TiO_2,Cu, Ba; 5. TiO_2, Fl, Cu, Ba; 6. TiO_2, Ba; 7. Cu, Ba.

Es ergab sich D. zu: 1 = 2,662; 2 = 2,667; 3 = 2,664; 4 = 2,669; 5 = 2,681; 6 = 2,663; 7 = 2,672.

Folgende *Feldspate*, resp. *Feldspatgemische* wurden analysiert; aus Granit 1, 4, 5, 7.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
1.	67,24	17,35	0,35	1,12	—	8,48	5,19	0,50	2,615
4.	65,32	19,17	0,36	1,27	—	10,54	3,27	0,95	2,655
5.	63,81	19,06	0,42	0,59	0,05	12,22	2,56	0,55	2,567
7.	63,99	19,53	0,35	0,63	—	9,65	4,14	0,92	2,627
8.	65,26	20,06	Spur	0,85	0,23	8,50	2,98	2,53	

8. bezieht sich auf einen Feldspat (Mikroklinperthit) aus Pegmatit des Schönlinder

Schlofsberges bei Röslau. In den Feldspaten wurde, mit Ausnahme von 8., Ba qualitativ nachgewiesen.

Glimmeranalysen liegen vor aus Granit 1 (heller Glimmer); aus dem Schönlinder Pegmatit (heller Glimmer) 9; aus dem Hauptgranit dieser Lokalität, dem sogen. „Lithionitgranit", dunkler Glimmer (10); endlich aus dem Pegmatit von Tröstau bei Wunsiedel, grünlichweifser Glimmer (11):

	SiO_2	TiO_2	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O
1.	47,95	—	—	30,26	2,43	3,10	—	0,98	0,94	10,25	2,00	Sp.	2,85
9.	45,42	—	—	34,32	1,28	0,93	—	0,48	0,62	9,15	1,27	Sp.	4,71
10.	36,21	1,72	0,25	13,37	11,50	14,92	0,6	0,42	7,12	7,27	2,49	0,20	3,30
11.	50,10	0,20	0,33	26,42	1,01	0,58	1,01	0,63	0,96	10,50	1,58	1,42	1,91

	CuO	PbO	Fl
10.	0,042	0,011	0,525
11.	0,187	—	1,363.

In 1 und 9 wurde Fl qualitativ nachgewiesen, in 10: As, Sb, Bi, Co, Ni (Wo); in 11: As, Sb, Pb, Co, B_2O_3. (In der Arbeit wird der Nachweis der Gegenprobe, d. h. der Nachweis der Abwesenheit der angeführten seltenen Bestandteile bei einer blind ausgeführten Analyse vermifst; die Angaben über diesen letzten Punkt bleiben daher noch zweifelhaft. D. Ref.).

Zuletzt gelangten noch Granitverwitterungserscheinungen, die sich an der Gnzere zum Dolomit vollzogen haben, zur Unters. Der Granit ist am Ströhlenberge bei Redwitz mit allen seinen Bestandteilen in eine grüne steinmark- oder specksteinähnliche M. verwandelt, in welcher sich nur noch einzelne Quarzkörnchen und Biotitschüppchen unterscheiden, jedoch auch die Konturen der ehemaligen porphyrischen Feldspate verfolgen lassen.

Die Analyse des frischen Feldspates dieses Granites findet sich unter 12, jene des pinitartigen Umwandlungsprod. unter 13.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
12.	64,64	19,29	0,43	—	0,61	0,05	12,38	2,60	—	2,567
13.	30,15	20,67	1,68	5,50	Sp.	28,45	1,60	1,77	12,02	2,674.

Das Umwandlungsprod. 13. wird als ein dichter Chlorit zu betrachten sein. (Mitt. aus dem pharm. Lab. d. Univ. Erlangen 1889. 1—44.) SAUER.

E. v. Raumer, *Beitrag zur chemischen Kenntnis einiger paläolithischer Gesteine des Fichtelgebirges.* Diese Gesteine aus der Umgebung von Hof, speziell aus den Brüchen Kirchgattendorf und Trogenau stammend, gehören teils dem Kulm (Trogenauer Kalk), teils dem Oberdevon (roter und grauer Kalk von Kirchgattendorf) an. Das fein gepulverte und gebeutelte Material wurde zuerst 24—36 Stdn. in einprozentiger kalter Essigsäure ausgezogen, wobei nur Spuren von Fe und Al, dagegen gar kein Si mit in Lsg. ging. 1. Schiefrige Lagen des 2. schwarzen Kalkes von Trogenau; 3. roter; 4. grauer Kalk von Kirchgattendorf. a. in einprozentiger Essigsäure, b. in zehnprozentiger HCl, c. in H_2SO_4, d. in HFCl gel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	C	SO_3	CO_2
1. a.	—	—	0,19	19,74	—	—	—	—	—	—	15,51
b.	2,92	5,17	2,51	0,26	1,34	0,60	0,42	—	—	—	—
c.	—	11,84	0,45	0,16	1,14	1,09	3,45	—	—	—	—
d.	0,31	0,008	0,004	0,002	0,009	0,012	0,013	—	—	—	—
								3,42	0,029	0,005	
2. a.	—	—	0,43	51,61	Sp.	—	—	—	—	—	40,48
b.	1,04	—	0,58	0,21	0,69	—	—	—	—	—	—
c.	—	—	0,14	0,14	0,07	—	—	—	—	—	—

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	C	SO_3	CO_2
d.	3,54	—	0,31	0,04	Sp.	—	—	0,91	—	—	—
3. a.	—	0,18	0,16	47,49	0,10	—	—	—	—	—	37,74
b.	0,69	1,58	1,35	0,29	—	—	—	—	—	—	—
c.	—	0,66	0,09	0,002	—	—	—	—	—	—	—
d.	6,90	0,76	0,18	Sp.	—	0,13	0,60	1,86	—	—	—
4. a.			0,25	52,60	—	—	—	—	—	—	41,19
b.	0,22		1,54	0,32	—	—	—	—	—	—	—
c.	2,06		0,22	0,08	—	—	—	—	—	—	—
d.	—		—	—	—	0,014	0,81	0,97	—	—	—

(Mitt. aus d. pharm. Lab. d. Univ. Erlangen. 1889. 45—62.) SAUER.

H. Hagemann, *Über die chemische Zusammensetzung der obersten Keuperschichten bei Erlangen.* Im direkten Liegenden des Bonebed-Horizontes finden sich im Dorfe Marloffstein folgende Schichten, von unten nach oben: 1. feinkörnig bis dichter, gelblichgrauer Sandstein mit viel Glimmerblättchen auf den Schichtflächen; 2. bläulichgrauer, magerer, an Pflanzenresten reicher Thon; 3. lichter, äufserst feinkörniger Sandstein; 4. grobkörniger, Kalkgeoden führender Sandstein. Aufser den hier mitgeteilten Bauschanalysen führte Vf. noch Partialanalysen aus, wobei fast das Ganze der Alkalien in den mit H_2SO_4 aufgeschlossenen Anteil überging. (Merkwürdiger Weise zeigt die Tabelle weder bei diesem, noch bei dem durch HFl aufgeschlossenen Reste eine Zahl für SiO_2. D. R.).

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	NaCl	SO_3	P_2O_5	H_2O	C	CO_2
1.	67,40	3,16	8,40	1,09	0,75	3,49	6,79	0,09	0,09	0,74	7,64	—	—
2.	52,90	2,97	22,48	0,85	1,07	4,11	4,04	0,08	0,19	Sp.	11,27	0,84	—
3.	53,80	2,40	20,63	0,56	0,60	3,62	7,98	0,09	0,23	0,88	8,55	—	—
4.	27,54	9,73	0,31	26,46	3,23	0,16	0,30	0,02	Sp.	Sp.	2,85	—	26,82.

(Mitt. aus d. pharm. Lab. d. Univ. Erlangen. 1889. 65—66.) SAUER.

A. Cathrein, *Petrographische Notizen aus den Salzburger und Tiroler Alpen.* — *Über den Eklogit aus der Sill* aus 0,5—2 cm grofsen Omphacitblättern und 1—3 mm messenden braunen, grünumrandeten Granaten bestehend, zwischen beiden gleich einem Cement ein saussuritähnliches Mineral. Der Omphacit führt massenhafte Rutileinschlüsse und Durchwachsungen von Smaragdit. Die grünen Zonen um Granat rühren von einer Umwandlung desselben in Hornblende her. — *Über einen Stubeier Amphibolit mit epidotisiertem Zoisit.* Der grobkörnige Feldspatamphibolit läfst folgende mikroskopische Details wahrnehmen: Neben blätteriger, an Rutilmikrolithen reicher Hornblende findet sich ein in langen, quergegliederten Säulchen ausgebildetes Mineral mit lebhaften Polarisationsfarben, starkem Relief, gelblichem Pleochroismus und stets gerader Auslöschung. Das Mineral wird als Epidot bezeichnet, der aus Zoisit hervorgegangen sein soll. — *Über einen Stubeier Amphibolit mit bioitisiertem Granat*, vorwiegend aus stark pleochroitischer Hornblende bestehend, als deren Untergrund farbloser Plagioklas mit etwas Quarz erscheint. Der Granat bildet bis 3 mm grofse Körner, besitzt ursprüngliche weifse Höfe von Plagioklas, dem Epidot beigemengt ist, und geht nach aufsen durch Umwandlung in Biotit über. Die Pseudomorphosen von Biotit nach Granat findet man bis zum völligen Verschwinden des Granatkernes. Neben Biotit hat sich auch wenig Chlorit gebildet. (VWi. 1889. 171—77. [31/5.].) SAUER.

A. Hague, *Notiz über das Vorkommen eines Leucit führenden Gesteines in der Absaroka Range, Wyoming Territorium.* Nachdem zuerst 1874 VOGELSANG Leucit in einem nicht europäischen Gesteine nachgewiesen hatte (Gunong Bantal Soesoem, eine Insel der Baweangruppe bei Java) ist ein Leucitgehalt zwar noch in mehreren

aufsereuropäischen Gesteinen nachgewiesen worden, aber doch nicht häufig. So … Zirkel solche Gesteine in den später Leucithügel getauften Bergen des Wy… Territoriums, v. Chrustschoff in solchen vom Cerro de las Virginas in Unte… fornien; O. A. Derby bei Pinhalzinho, Brasilien; J. W. Judd bei Bourke in … südwales, Australien; J. S. Hyland am Kilimanjaro, Afrika. Der neue Fu… liegt etwa 240 km nördlich von den Leucithügeln; dort fand sich das Ge… zwar nur als Rollstück in dem Bette des Ishawooaflusses vor, stammt aber h… wahrscheinlich von einem der vielen Gänge, welche dort andesitische Lavenb… durchsetzen. Der Ishawooafluſs entspringt nicht weit von den Quellen des Ye… stoneflusses in der Absarokarange, einem der wildesten Teile der Rocky Moun… Das Gestein, dessen mikroskopische Unters. von J. P. Iddings ausgeführt w… und welches J. E. Whitfield analysierte, ist durch Augit und Olivin porphyr… die Grundmasse besteht vorwiegend aus Leucit und Orthoklas, sehr wenig Plagio… ferner Magneteisen, Apatit, einigen Blättchen eines braunen Glimmers, viell… auch etwas Glas. Der Leucit ist zum teil verzwillingt, zeigt die optischen Anom… anderer Leucite und enthält mitunter gesetzmäſsig angeordnete Augit- und Ap… mikrolithe, sowie etwas Glas. Bisweilen ist er in eine wolkige isotrope M. (Analc… umgewandelt. Hague bezeichnet das Gestein als *Olivinleucitphonolith*. In der u… gegebenen Analyse ist der geringe Gehalt an Alkalien (unter ihnen Natron das … überwiegend) auffallend:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cl
47,28	0,88	11,56	3,52	5,71	0,13	9,20	13,17	2,73	2,17	0,…

Summe = 100,08 (einschlieſslich 0,59% P_2O_5 und 2,96% H_2O. (Sil. [3.] … 43—47. 1/7.) Ni…

J. C. Branner und **R. N. Brackett**, *Der Olivinfels (Peridotit) aus Pike Co… Arkansas; mit einer Tafel (geologische Karte).* Das über eine etwa 700 zu 5… groſse Fläche verbreitete Gestein kommt in Berührung mit paläozoischen Gest… und solchen der Kreideformation und wird nach den in Karte und Profil dargest… Lagerungsverhältnissen als ein Eruptivgestein gedeutet, welches zur mittleren Kreid… erumpierte und nun eine Injektion, teils der paläozoischen Schichten, teils der ält… Kreidegesteine darstellt. Für eine relativ frischere Varietät wurde 2,728—2,651, … eine stark zersetzte 2,317 als D. gefunden. Die letztere wird von einer 10 cm stark… Ader von Schwerspat und, an diese sich anschmiegend, von Serpentinadern du… zogen. Krystalle und Körner von Olivin und einige bräunlich gelbe Glimmerblättch… machen das Gestein porphyrisch. Der Olivin ist fast ausnahmslos stark serp… tinisiert und zeigt dann oft die bekannten auf Magneteisen zu beziehenden Tric… Die Bestandteile der Grundmasse werden als Augit, Perowskit (0,89% Titans… werden im Gestein nachgewiesen) und Magneteisen bestimmt, während Enstatit u… Titaneisen ganz, Granat fast ganz fehlen sollen. (Sil. [3.] **38**. 50—59. 1/7.) Nm…

A. W. Stelzner, *Die Lateralsekretionstheorie und ihre Bedeutung für das P… bramer Ganggebiet.* Vf. liefert mit vorstehender Arbeit eine höchst beachtensw… Kritik der von v. Sandberger ausgeführten und veranlassten Unterss. über … Entstehung der Pribramer Erzgänge. Bekanntlich ist v. Sandberger seit Jah… als eifriger Verfechter jener Theorie über die Entstehung der Erzgänge hervorgetret… die, zuerst von Forchhammer ausgesprochen, man als Lateralsekretionstheorie b… zeichnet, und welche v. Sandberger dahin präzisierte, daſs die in den Erzgän… auftretenden Schwermetalle und deren Begleiter aus *primitiv gebildeten Silikaten* … Nebengesteines entfernt und auf der Gangspalte konz. worden seien. Da diese … ihrer Einfachheit sehr ansprechende Theorie besonders unter den Praktikern v… Anhänger gefunden hat, hielt sich Vf. als Lehrer an einer Bergakademie für v… pflichtet, zunächst im vorliegenden Falle jene Untersuchungsmethoden kritisch …

beleuchten, auf Grund deren v. SANDBERGER für die Pribramer Erzgänge zu Resultaten gelangte, welche im vollsten Maſse die Lateralsekretionstheorie im v. SANDBERGER'schen Sinne auch für dieses Ganggebiet zu bestätigen schienen. — Um nachzuweisen, daſs die Schwermetalle im Nebengesteine in der That ursprünglich als Elemente der Silikate vorhanden sind u. nicht als fertig gebildete Kiese u. Blenden sich vorfinden, hatte SANDBERGER in dem bei der Unters. zu befolgenden analytischen Gange vorgeschrieben, das feingepulverte Gestein zunächst mit k. HCl zu extrahieren, um ev. beigemengte Schwefelmetalle aufzulösen. Später hat v. SANDBERGER diese seine eigene Vorschrift dahin erweitert, daſs statt kalter heiſse HCl anzuwenden sei, ohne jedoch seine zahlreichen früheren Unterss. über den gleichen Gegenstand hiernach zu berichtigen. In einer Abschweifung in das Gebiet dieser früheren Arbeiten macht Vf. auf den eklatanten Widerspruch aufmerksam, der sich daraus ergiebt, daſs v. SANDBERGER früher zur Beseitigung der mechanisch beigemengten Kiese in den zahlreich von ihm auf Schwermetalle geprüften schwarzen Glimmer sich kalter Salzsäure bediente. Hier sollte kalte Salzsäure zum Ziele führen, während für die Pribramer Gesteine zum gleichen Zwecke heiſse angewendet werden muſste. Auch sollen die 20, bez. 40 g braunen Glimmers, wie sie SANDBERGER bei früheren Unterss. verwendete, stets mkr. auf ihre Reinheit und die Abwesenheit mechanisch beigemengter Schwefelmetalle geprüft worden sein. Mit Recht bezeichnet Vf. diese Behauptung als eine solche, welche für alle Nichtlaien den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich trage. Um v. SANDBERGER durch Thatsachen zu widerlegen, erschien es notwendig, das Verhalten der verschiedenen etwa in Frage kommenden Schwefelmetalle gegen Salzsäure experimentell zu prüfen; und es wurden im Auftrage des Vf.'s von F. KOLLBECK je 200 mg natürlicher Schwefelmetalle mit 25 ccm HCl zunächst (1 Tl. HCl, 2 Tle. W.) 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei wurde kaum angegriffen: Eisenkies, Arsenkies; schwach angegriffen: Zinkblende, Kupferkies, Kobaltin, Bournonit, Fahlerz; stark angegriffen: Magnetkies; nicht vollständig zersetzt: Bleiglanz. Bei Anwendung von 1 Tl. HCl + 1 Tl. W. bei Zimmertemperatur und 48 Stunden Wirkung erfolgte eine entsprechend stärkere Auflösung dieser Schwefelmetalle mit Ausnahme dee Bleiglanzes und Magnetkieses, welche fast vollständig in Lsg. gingen. Endlich wurde in kochender HCl von gleicher Konzentration und bei gleicher Dauer der Einw. nur schwach angegriffen: Fahlerz, Kobaltin, Arsenkies, Eisenkies, während die anderen Mineralien vollständig zersetzt wurden.

Hiernach ist also die v. SANDBERGER'sche Behauptung, daſs nach eintägiger Einw. heiſser HCl sämtliche in Frage kommende Schwefelmetalle aufgelöst wurden, hinfällig. Aber auch selbst, wenn diese zuträfe, so ist doch immer noch fraglich, ob in der gepulverten Gesteinsmasse die fein eingesprengten Schwefelmetalle der Einw. der Säure sämtlich zugänglich sind, ja nach PATERA's Unterss. ist als sicher anzunehmen, daſs dem nicht so ist. Denn dieser bewies, daſs nach Schlämmen des ausgezogenen Gesteinspulvers, erneuten Pulverisierens des Rückstandes und Behandeln mit heiſser HCl, dies zweimal fortgesetzt, sich immer wieder in dem jeweiligen Auszuge Spuren von Schwermetallen nachweisen lieſsen.

Nach fernerer Angabe v. SANDBERGER's sollen sich Eisenkies u. andere Schwermetalle gegen HFl indifferent verhalten. Und darauf gründet derselbe die mit folgenden Worten angegebene Bestimmung: „Man zersetzt das Gesteinspulver mit Fluſssäure und findet dann in der Lsg. die in den Silikaten enthalten gewesenen Metalloxyde.“ Zur Prüfung auch dieser von vornherein schon unwahrscheinlichen Angabe wurden von F. KOLLBECK und A. SCHERTEL folgende Verss. ausgeführt: je 100 mg von folgenden Schwefelmetallen wurden 10 Minuten lang mit HFl gelinde erwärmt, wobei stark angegriffen wurden: Magnetkies, Bleiglanz, Zinkblende, Manganblende, Arsenkies, sehr schwach Kupferglanz, unangreifbar war nur Glaserz, Kobaltin, Eisen-

kies. Doch steigerte sich die Angreifbarkeit bedeutend, wenn die Einw. 30 Minuten währte. Aus alledem geht mit voller Sicherheit hervor, daſs die nach v. SANDBERGER's Untersuchungsmethode erhaltenen Resultate nicht im geringsten den Beweis erbringen können, daſs die in den Pribramer Gesteinen nachgewiesenen Spuren von Schwermetallen ihren Uraitz in den Silikaten als deren Bestandteile haben.

Die Schwermetalle als Schwefelverbb. können aber ebenso gut wie das sicherlich von der überall auch in den Eruptivgesteinen daselbst nachweisbaren organischen Substanz der Fall ist, umgekehrt von den Spalten in das Nebengestein eingewandert sein — die Anwesenheit der ersteren beweist daher für die Gültigkeit der Lateralsekretionstheorie in diesem Gebiete gar nichts. (BHJahrb. d. Bergak. Leoben und Pribram **37**. 1—40. Sonderabdr. Freiberg. März.) SAUER.

K. A. Lossen, *Über eruptive Gneisgesteine aus dem Gebiete des Harzburger Gabbro.* Das Hauptstrukturelement des gneisähnlichen Gefüges dieser Gesteine sind lang ovale, bis 0,5 cm in der Längsaxe messende, nach dem Karlsbader Gesetze verzwillingte Orthoklase, zu welchen parallel biotitreiche Lagen das feinkörnige, granulitartige, auch blutrote Granatkörnchen führende Gestein durchziehen. Das feinkörnige Quarzfeldspataggregat zeigt oft Mikropegmatitstruktur, manche der gröſseren Orthoklase besitzen jene für die sächsischen Granulite charakteristische Faserstruktur (Mikroperthitstruktur). Dieser gneisartige Gesteinshabitus wird als etwas Primäres bezeichnet und besonders betont, daſs keineswegs eine sekundäre Pressungserscheinung vorliege. (Hierzu kann folgendes bemerkt werden. 1. Echte alte Eruptivgesteine mit deutlich entwickelter Parallelstruktur sind durchaus nicht selten, ein groſsartiges Beispiel bilden unter anderen die schieferigen Syenite des Plauenschen Grundes, der Meiſsner und Groſsenhainer Gegend. — 2. Die in den Feldspäten der Harzburger Gneisgranite beobachtete Mikroperthitstruktur soll nach LEHMANN's Unterss. über die sächs. Granulite gerade als Merkmal stattgehabter Zerrungen und Zerreiſsungen anzusehen sein. D. Ref.) (ZDG. **40**. 780—81. Sitzungsprot. [5/12.*] 88.) SAUER.

G. Lunge, *Analyse des Wassers der Therme von El-Hamma.* Die schon von den Römern u. noch jetzt von den Arabern für die Heilung aller möglichen Hautkrankheiten, namentlich syphilitischer Art, zum Baden benutzte Quelle, die mit einer Temperatur von etwa 50° in einer Oase der tunesischen Wüste dem Boden entquillt, enthält:

$CaCO_3$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	NaCl
0,3850	0,2745	1,0039	0,1961	1,0563 g

im Liter. (ZAng. 1889. 366.) BODLÄNDER.

Notizen.

Märcker u. **Morgen**, *Versuche über die zweckmäſsigste Verwertung der Diffusionsrückstände und der Schlämpe sowie über die zweckmäſsigste Bemessung der Kraftfuttergaben für verschiedene Zwecke der Viehhaltung.* (CPh. 1889. 639; BIED. **18**. 460.)

J. König, *Indische Ölkuchen.* (Landw. Ztg. f. Westfalen u. Lippe **46**. 156; BIED. **18**. 424.)

E. Mach, *Über den Nährwert von Münchener Malzkeimen.* (Tiroler landw. Blätter **7**. 24; BIED. **18**. 423—24.)

Werner, *Über die Ernährung sehr milchreicher Kühe.* (Ztschr. d. landw. Ver. f. Rheinpreuſsen 1888. Nr. 38; BIED. **18**. 472.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 12. 21. September.

Organische Chemie.

G. Ciamician und **F. Anderlini**, *Über die Tetrabromdiallyle. Diallyl* (LINNEMANN, A. **140**. 380) wurde mit Hilfe eines Aspirators durch reines Br geleitet, sodann der Überschufs an letzterem in der Wärme verjagt und der Rückstand ins Vakuum über CaO gestellt. Das allmählich krystall. Prod. gab durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. A. und PAe. das *Tetrabromdiallyl*, $C_6H_{10}Br_4$, von TOLLENS und WAGNER (B. **6**. 589). Dies ist ll. in A., Ä., Essigsäure und Bzl., wl. in wss. A. und PAe. Aus Ä. krystallisiert es bisweilen in gut ausgebildeten Prismen, die nach **G. B. Negri** dem trimetrischen Systeme angehören, a : b : c war = 0,36 408 : 1 : 0,37 882. Von Formen ergaben sich (120), (111) und (010), von Kombinationen (120), (111) und (120)(111)(010), von Winkeln (111) : ($\bar{1}$11) = 88° 26′ und (111) : (1$\bar{1}$1) = 29° 25′. Das nach RAOULT's Methode in Benzollösung ermittelte Molekulargew. war 322, 336, 366 und 368 in 0,80, 1,53, 2,09 und 4,51%iger Lsg., statt des berechneten Wertes 402.

Die alkoholische Mutterlauge von diesem Prod. gab durch Verdampfen geringe Mengen eines Öles, welches nicht krystallisierte. Dasselbe wurde in Ä. gel., die Fl. mit $CaCl_2$ getrocknet, verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei eine schwache Zers. eintrat. Dies isomere *Tetrabromdiallyl*, $C_6H_{10}Br_4$, zeigt ein K. 135—140° unter 8 mm Druck. In 1,17- und 2,18%iger Benzollösung wurden für das Molekulargewicht nach RAOULT's Methode die Werte 321 und 329 gefunden, statt 402.

Das obige feste Tetrabromdiallyl zers. sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke und geht im Vakuum gröfstenteils unzers. über. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 766—69. [2/6.*]; Gz. **19**. 432—37. 24/7. Padua. CIAMICIAN's Labor.) BORNTRÄGER.

Arthur Michael, *Über die Regelmäfsigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an ungesättigte Säuren.* Der „positiv-negative" Satz erfuhr hinsichtlich der Regelmäfsigkeiten bei Anlagerung von Reagenzien zu ungesättigten, halogenfreien Verbb. durch den Vf. (**88**. 525) eine Verallgemeinerung. Hiernach geht, wenigstens vorwiegend, der negativste Teil der sich addierenden Verb. an den ungesättigten Kohlenstoff, welcher am relativ positivsten ist. Dieser Satz wird vom Vf. in vorliegender Abhandlung an einigen Gruppen organischer Verbb. geprüft und die dabei obwaltenden Regelmäfsigkeiten beschrieben. So ist z. B. die Art der Addition der unterchlorigen Säure an zweibasische ungesättigte Säuren in Übereinstimmung mit demselben, indem u. a. durch Addition von HOCl zur Citrakonsäure die Säure:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CCl{-}CO_2H \\ CH.OH.CO_2H \end{array}$$

entsteht, deren Konstitution durch Reduktion zu α-Hydroxybrenzweinsäure bewiesen worden ist. Es ergeben sich nun für die Fettreihe folgende Gesetze: 1. Bei organischen Verbb. der Fettreihe, die mehrere Hydroxyle enthalten, wird zum gröfsten Teile zuerst dasjenige Hydroxyl durch Halogene ersetzt, welches mit dem relativ positivsten Kohlenstoff verbunden ist. 2. Bei organischen Verbb., die mehrere symmetrisch verteilte Atome des nämlichen Halogens enthalten, wird dasjenige Halogen zuerst durch ein anderes Atom oder Gruppe ersetzt, welches mit dem relativ negativsten Kohlenstoff in Verb. steht. 3. Bei der Anlagerung von Halogen- und Cyanwasserstoff an die Oxyde mehrwertiger organischer Radikale gehen das Halogen und das Cyan an den relativ positivsten Kohlenstoff. 4. Wenn ein Reagens sich zu einer ungesättigten

halogenfreien, organ. Verb. der Fettreihe addiert, so geht wenigstens zum gröfsten Teil der negativste Teil an denjenigen ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem „positiv-negativen" Satz am positivsten ist. 5. Bei der Addition von Halogenwasserstoffen zu ungesättigten Säuren der Fettreihe verbindet sich das Halogen ausschliefslich mit dem relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff. — Die Anwendung des Satzes auf die aromatische Reihe verschiebt Vf. auf eine spätere Besprechung, da in dieser Hinsicht erst neue experimentelle Prüfungen anzustellen sind. (Jpr. **40**. 171 bis 79. 29/7. TUFTS College Mass. U. S. A.) WACHTER.

K. Hazura, *Entgegnung auf eine Notiz von A. Saytzeff*. Vf. wendet sich gegen den Vorwurf (**89**. I. 782) eines unkorrekten Verhaltens bezüglich der Unterss. über ungesättigte Fettsäuren. Schon im Jahre 1885 hatte Vf. mit BAUER die fraglichen Arbeiten begonnen und bereits am 9. Februar 1886 über die Prodd. der Kalischmelze der Hanfölsäure, ferner über die vorsichtige Oxydation derselben Säure mit Kaliumpermanganat der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien Mitteilung gemacht. Dem folgte Veröffentlichung von Arbeiten über trocknende Ölsäure im Mai 1886 u. März 1887. Vf. hatte demnach aus seinen Resultaten und aus denen von SAYTZEFF eine Regel für das Verhalten alkalischer Lsgg. ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat abgeleitet, und wurde diese Regel durch die weiteren Oxydationsverss. des Vf.'s mit Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinelaïdinsäure und Undecylensäure erhärtet. Schliefslich bemerkt Vf., dafs der Ausspruch SAYTZEFF's, „es würde ein Recht in fragwürdiger Weise streitbar gemacht", sonach nicht berechtigt ist. (Jpr. **40**. 190—92. 29/7. [Juni.] Erfurt.) WACHTER.

E. Duvillier, *Einwirkung von Triäthylamin auf Brom-α-Buttersäure- und Brom-α-propionsäureäther*. Vf. hat früher (**87**. 981) gezeigt, dafs durch Einw. von Triäthylamin auf α-Brombuttersäure diese fast vollständig in α-Oxybuttersäure umgewandelt wird. Daneben bildet sich noch eine Spur von Teträthylammonium und Crotonsäure. Auch bei der Einw. von Triäthylamin auf α-Brombuttersäureäther entsteht als Hauptprod. α-Oxybuttersäure, neben geringen Mengen von Buttersäure und Crotonsäure, sowie Teträthylammoniumhydrat. Der Unterschied liegt nur darin, dafs die Crotonsäure in diesem Falle in gröfseren, sicher nachzuweisenden Mengen auftritt. Die Bildung von Betaïn ist nicht einmal in Spuren nachzuweisen. Bei der Einw. von Triäthylamin auf α-Brompropionsäure entsteht als Hauptprod. Milchsäure, aufserdem bildet sich eine sehr kleine Menge Teträthylammonium und eine ebenfalls geringe Menge *Betaïn*. (BPar. [3.] **2**. 139—42. 5/8.) SACHSSE.

V. Wender, *Überführung des Akrylsäureäthyläthers in β-Alanin. Akrylsäureäthyläther* (CASPARY und TOLLENS, A. **167**. 241) wurde in Mengen von 15 g mit 55 ccm alkohol., 15%igem NH_3 10 Stunden auf 110—115° erhitzt, der A. verjagt, der Rückstand mit W. versetzt, mit Ä. ausgezogen, die abgezogene wss. Fl. mit Barytwasser (24 g kryst. $Ba(OH)_2$) bis zum Aufhören der Entwickelung von NH_3 gekocht (ca. 6 Stdn.), das überschüssige $Ba(OH)_2$ mit H_2SO_4 ausgefällt und die Lsg. zum dünnen Sirup verdampft, aus welchem sich allmählich farblose, in W. ll. Tafeln vom F. 178° (Zers.) ausschieden. Dieses Prod. ist *β-Alanin*. Dasselbe wurde in W. gel., die sd. Lsg. mit kohlens. Cu gesättigt und das blaue Filtrat über H_2SO_4 verdunstet. Die resultierenden Tafeln oder Prismen von schön dunkelblauer Farbe und mit schwach violettlichem Reflex hatten die Zus. $[C_2H_4(NH_2)CO_2]_2Cu.6H_2O$, während HEINTZ (A. **156**. 48) 5 Mol. H_2O im *Kupfersalze* des β-Alanins gefunden hatte.

Auch das nach der Methode von HEINTZ aus β-Jodpropionsäure dargestellte β-Alanin gab dem Vf. ein Cu-Salz mit 6 Mol. W.

Da der Akrylsäureäther sich aus *α-Alanin* nach Eintritt dreier Methyle durch Abspaltung derselben samt des N erhalten läfst (**87**. 780), so ist es jetzt möglich, die beiden Alanine ineinander überzuführen. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 802—4. [2/6.*]; Gz. **19**. 437—40. 24/7.) BORNTRÄGER.

Leop. Lenz, *Über das Pferdefett.* Filtriertes Pferdefett wurde längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und Luftzutritt aufbewahrt. Das Gew. des Fettes war:

14/5. 85.	12/6. 85.	20/6. 85.	14/7. 85.	7/8. 85.	12/9. 85.	8/4. 86.
25,521	25,521	25,527	25,557	25,663	25,855	26,212
		1/2. 87.	24/5. 87.	28/10. 87.		
		26,387	26,413	26,411.		

Die Gewichtszunahme trat also erst nach 4 Wochen ein, war im ersten Jahre am stärksten und nach 2 Jahren beendet. Die Zus. des Fettes am Anfang und Schluſs des Vers. war:

	C	H	O	Fettsäuren	Säuregrade
14/5. 85.	76,724	12,170	11,170	95,680	—
28/10. 87.	71,049	10,949	18,002	90,540	34,000.

(ZA. **28**. 441—43. Iglau.) BODLÄNDER.

Körner und **Menozzi**, *Einwirkung des Methylamins auf die Maleïn- und Fumarsäureäther.* Wenn *Maleïnsäurediäthyläther* mit einer alkoh. Lsg. von *Methylamin* auf 105—110° erhitzt wird, so resultieren zwei Prodd., deren Menge variiert je nach der Konzentration, der Menge des Methylamins und der Dauer des Erhitzens. Wenn auf 12 g des Diäthyläthers 50 ccm einer alkoh. 33%igen Lsg. von Methylamin kommen, und wenn 8—10 Stdn. erhitzt wird, so entsteht vorwiegend eine feste Verb. Werden dagegen von einer mehr verd. (25%ig.) Lsg. von Methylamin nur 35 ccm angewandt, und wird nur 4—5 Stdn. gekocht, so resultiert jene feste Ausscheidung in geringer Menge. Diese Verb. ist *Methylamidobernsteinsäuredimethyldiamid* oder *Methylasparaginsäuredimethylamid*, während die Fl. den *Diäthyläther* dieser Säure enthält. Zur Trennung der beiden Verbb. wird das Rohprod. mit mehreren Volumen Ä. verd., an der Luftpumpe filtriert und der Nd. aus w. absol. A. umkrystallisiert. Die alkoh.-äther. Mutterlauge wird verdampft, der Rückstand in W. gel. und diese Lsg. wiederholt mit Ä. extrahiert. Letzterer nimmt den Methylasparaginsäurediäthyläther auf und läſst beträchtliche Mengen des Dimethyldiamides in der wässerigen Lsg. zurück.

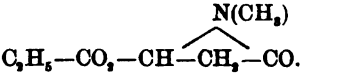
Das *Methylasparaginsäuredimethyldiamid*, $CH_3—NH—CO—CH(NHCH_3)—CH_2—CO—NH—CH_3$, bildet weiſse, in W. sll., in A. ll., in Ä. kl. Nadeln. Die wss. und die alkoh. Lsgg. reagieren stark alkal. und entwickeln beim Erhitzen langsam Methylamin, wobei sie allmählich neutral und schlieſslich sauer werden. Das hierbei resultierende Hauptprod. ist *Methylsuccinaminsäuremonomethylamid.* Beim Kochen jenes Dimethyldiamides mit überschüssigem Barytw. wird Methylamin abgespalten, und es entsteht Methylasparaginsäure.

Das *Methylsuccinaminsäuremonomethylamid (Dimethylasparagin)*, $CH_3—NH—CO—CH(NHCH_3)—CH_2—CO_2H$, wird durch mehrstündiges Kochen der vorigen Verb. mit W., mäſsiges Einengen, Entfernung einer kleinen Menge wl. Blättchen, weiteres Verdampfen und Umkrystallisieren der resultierenden Krystallmasse aus sd. verd. A. in farblosen, fettig anzufühlenden Blättchen vom F. 221° erhalten. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und ist optisch inaktiv. Die Verb. vereinigt sich mit Säuren und Basen. Das *Nitrat*, $C_6H_{12}N_2O_3.NO_3H.H_2O$, stellt weiſse, prismatische Krystalle vor, die sich bei 82—83° zers. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_{11}N_2O_3)_2Cu.2H_2O$, ist sll. in W., und zwar mit intensiv blauer Farbe. Es bildet hellblaue Warzen oder manchmal auch Prismen.

Die oben erwähnten, vor dem Dimethylasparagin auskrystallisierten Blättchen erscheinen aus sd. W. in platten, weiſsen, seideglänzenden Nadeln von der Zus. $C_6H_{10}N_2O_2$. Beim Kochen mit BaOH-Lsg. giebt die Verb. 1 Mol. Methylamin und Methylasparaginsäure. Sie ist somit entweder *Methylasparaginsäuremethylimid* oder ein Isomeres desselben.

Der *Methylasparaginsäurediäthyläther*, wie er in der oben angegebenen durch Ä. ausgezogen worden war, enthält noch kleine Mengen einer leicht kry sierenden Verb., welche an sich in Ä. unl. ist, sowie bisweilen auch noch Maleïnsäurediäthyläther. Zur Isolierung dieser drei Verbb. wird der flüssig dampfungsrückstand der äther. Lsg. ins Vakuum über konz. H_2SO_4 gestellt, sich allmählich feine Blättchen abscheiden. Wenn die Menge der letzteren mehr zunimmt, so wird alkoholfreier Ä. hinzugesetzt und filtriert. Die teilwei gedampfte äther. Lsg. wird mit einer Säure ausgeschüttelt, wobei eine Erwä der Fl. zu vermeiden ist, die resultierende saure, wss. Lsg. mit Ä. gewaschen, NaOH übersättigt, mit Ä. ausgezogen und diese Lsg. verdunstet. Der dabei ge nene ölige Rückstand stellt den Methylasparaginsäurediäthyläther vor. Dies swl. in W. Er verbindet sich mit Säuren zu krystallisierbaren, in W. sll. S Alkalien und alkal. Erden verseifen ihn in der Hitze leicht, wobei Salze der M asparaginsäure entstehen. Beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin auf 110° liefe obiges Methylasparaginsäuredimethylamid. In wss. Methylaminlsg. l. er sich lan in der Kälte, rascher bei 70—80° auf, wobei Dimethylasparagin (siehe oben) entst Mit wss. NH_3-Lsg. liefert er ein Monomethylasparagin (s. unten).

Das oben erwähnte, bei der Darst. des Methylasparaginsäurediäthyläthers in dünnen Blättchen ergebende, in reinem Zustande in Ä. unl. Prod. wurde aus umkrystallisiert. Die so gewonnenen Nadeln vom F. 144° waren unl. in verd. A lien. Der Körper hat wahrscheinlich die Konstitutionsformel:



$$C_2H_5—CO_2—CH—CH_2—CO.$$

Mit konz. NH_3 verwandelt er sich langsam in eine weiße, in A. unl., in sd. W. Substanz, welche aus h. W. in Nadeln krystallisiert.

Zur Darst. des *Monomethylasparagins (Methylamidosuccinaminsäure)* wird Methylasparaginsäurediäthyläther in wss. NH_3 gel., die Lsg. erhitzt, bis sie wird, sodann eingedampft und ein in kleiner Menge in Blättchen sich abscheide Nebenprod. abfiltriert. Letzteres krystallisiert aus h. W. in Nadeln vom F. (Zers.) und der Zus. $C_5H_8N_2O_2$, welche beim Kochen mit Alkalien neben NH_3 Salz der Methylasparaginsäure liefern und somit als das *Imid der Methylasparagin* aufzufassen sind. Das Filtrat von dieser Verb. giebt nach weiterem Einengen Monomethylasparagin, $NH_2—CO—CH(NHCH_3)—CH_2—CO_2H$, kugelig gruppi in W. sll. Krystalle mit 1 Mol. W. Die Verb. liefert mit Säuren und Basen Sal Das Cu-Salz, $(C_5H_8N_2O_3)_2Cu$, krystallisiert aus der blauen, wss. Lsg. in violettblau Blättchen, die in k. W. zll. sind. F. 191°. Beim Kochen der hier vorliegend Verb. mit KOH oder Säuren entweicht NH_3, und es resultiert Methylasparagin

Die *Methylasparaginsäure*, $CO_2H—CH(NHCH_3)CH_2—CO_2H$, erscheint aus 70%ig. A. in spießigen, 1 Mol. W. enthaltenden Krystallen. Aus wss. Lsg. gewo nene Krystalle mit 1 Mol. W. fand **E. Artini** monoklin. a : b : c war = 0,6467 : 1 : 0,4489, $\beta = 80°25'$. Von Formen wurden beobachtet (100), (010), (110), (011), (101), (Ī01) und (Ī21). Die wasserhaltige Verb. ist optisch inaktiv. Sie zers. sich etwa über 120° und schm. bei 133—134°. Die wasserfreie Säure schm. bei 178°. Die Verb giebt Salze mit Säuren und Basen. Die Alkalisalze sind kl., ebenso wie das neutrale und das saure Ba-Salz. Die sauren Salze mit K, Na und Ba werden aus den wss. Lsgg. durch Zusatz von A. als Öle gefällt. Das saure Natrium- und das saure Ba Salz lassen sich aus 60%ig. A. krystall. erhalten, letzteres in sphärisch gruppierten Nadeln mit 4 Mol. W. Die Salze mit Ca, Zn, Pb, HgO und Cu sind ll., das Cu-Salz (wasserfrei) scheidet sich in der Kälte langsam in Krystallen, in der Hitze rasch ab. Das krystallinisch ausfallende Ag-Salz wird am Lichte schwarz. Das Nitrat, $C_5H_9NO_4.HNO_3$, erscheint in Tafeln, die wasserfrei und wahrscheinlich monoklin sind.

Das Chlorhydrat bildet prismatische Krystalle. Der *Monoäthyläther*, $C_7H_{13}NO_2$, krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 181,5°.

Fumarsäureäthyläther liefert mit *Methylamin* unter denselben Bedingungen die gleichen Prodd. und in der nämlichen Menge, wie dies der *Maleïnsäureäthyläther* thut. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 754—63. [2/6.*]; Gz. **19**. 422—32. 24/7.) BORNTRÄGER.

G. Ciamician und **P. Silber**. *Über einige Derivate des Dichlormaleïnimids.* Die Vff. hatten bereits (**89**. I. 217) die Analogie des *Dichlormaleïnimids* mit dem *Chloranil* hervorgehoben. Die damals als Beweismaterial für diese Ansicht hervorgehobenen Rkk. werden jetzt detalliert mitgeteilt.

I. *Einwirkung von KNO_2 auf Dichlormaleïnimid.* Das *Kaliumsalz*, $C_4(OK)^\beta(NO_2)^\beta(O_2)^{\alpha\alpha}NH$, des *Oxynitromaleïnimids* bildet wasserfreie, schwach gelbe, in k. W. k. l., in sd. W. l. Kryställchen. Beim Zersetzen des Salzes mit H_2SO_4 erfolgt eine tiefeingreifende Zers., bei welcher Oxalsäure entsteht. Das Oxynitromaleïnimid entspricht, wie schon früher gesagt wurde, der Nitranilsäure (aus Chloranil).

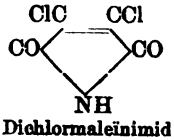
II. *Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleïnimid.* Dabei wird ein Derivat erhalten, welches völlig dem aus Chloranil hervorgehenden Chloranilanilid entspricht, nämlich das *Chloranilidomaleïnimid*, $C_4Cl^\beta(NHC_6H_5)^\beta O_2^{\alpha\alpha}NH$. Man l. Dichlormaleïnimid (3 g) in A. (30 ccm) von 90%, setzt Anilin (6 g) hinzu und erhitzt. Beim Erkalten fällt die neue Verb. in gelben Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus A. war der F. 195—196°. Die Verb. zersetzt sich oberhalb des F., ist l. in Ä., sd. A., wl. in s. W. Ein *Dianilid* ließ sich nicht darstellen. Mit Dimethylanilin giebt das Dichlormaleïnimid in alkoh. Lsg. eine rotbraune Färbung.

III. *Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlormaleïnimid.* In der Hitze (unter Druck) entsteht *Chloramidomaleïnimid*, $C_4Cl^\beta(NH_2)^\beta O_2^{\alpha\alpha}NH$, welches durch Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit W., Schütteln des Filtrates mit Ä., Verdunsten dieser Lsg. und Krystallisieren aus W. in goldgelben Nädelchen vom F. 220° resultiert. Die Verb. ist l. in W., A., Ä., unl. in Bzl. Wenn das alkoh. NH_3 mit absolutem A. hergestellt worden war, so ergiebt sich nur die vorstehende Verb.; im anderen Falle entsteht auch *Dichlormaleïnaminsäure*, $C_3Cl_2(CO_2H)(CONH_2)$. H_2O, welche in größerer Menge bei Anwendung von wss. NH_3 gewonnen wird.

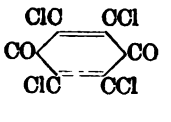
IV. *Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dichlormaleïnamid.* Die vorstehend erwähnte Säure entsteht, wenn wss. NH_3 in der Hitze und unter Druck einwirkt. Man dampft die Lsg. ein, säuert an, zieht mit Ä. aus, verdunstet diesen Auszug und krystallisiert aus W. um. Die Säure schm. bei 175° (Zers.), ist l. in Ä., A., nicht in Bzl., sll. in h. W. Nach **Bucca** krystallisiert die Dichlormaleïnsäure triklin: $a:b:c = 1{,}234\,568:1:1{,}131\,450$, $\alpha = 90°\,05'$, $\beta = 80°\,01'$, $\gamma = 97°\,27'$, $\xi = 91°\,14'$, $\varrho = 100°\,03'\,30''$, $\eta = 82°\,27°$; Winkel: (100):(101) = 41° 54', (101):(001) = 38° 07', (100):(110) = 55° 03' 30", (110:(010) = 42° 23' 30" und (001):(010) = 90° 05'. Das Ag-Salz, $C_4HCl_2O_2Ag_2N$, bildet feine, beim Erhitzen explodierende Nädelchen.

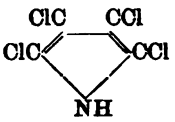
V. *Einwirkung des Phenylhydrazins auf Dichlormaleïnimid.* Durch Erhitzen des Imids (2 g) mit A. (35 ccm) und Phenylhydrazin (6 g) resultiert ein Nd. orangeroter Krystalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kl. sind. Sie werden aus sd. Aceton umkrystallisiert. Das Prod. $C_{16}H_{15}N_5O_2$ oder $C_{16}H_{13}N_5O_2$ ist orangegelb, zeigt den F. 269—271° (Zers.). Dies *Phenylhydrazinderivat* wird von konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe gel., W. fällt dann orangegelbe Flocken.

VI. *Allgemeine Eigenschaften des Dichlormaleïnimids.* Um die Analogie zwischen Chloranil (Tetrachlorchinon) und Dichlormaleïnimid noch mehr hervorzuheben, stellen Vff. die Formeln einer Reihe von Derivaten der beiden Verbb. neben einander:

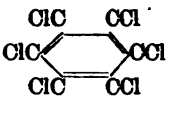

Dichlormaleïnimid

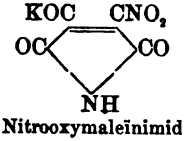
und


Chloranil

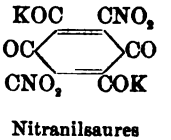

Tetrachlorpyrrol

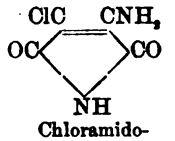
und


Hexachlorbenzol

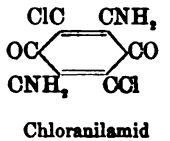

Nitrooxymaleïnimid-kalium

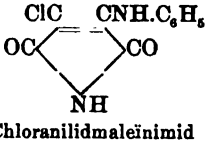
und


Nitranilsaures Kalium

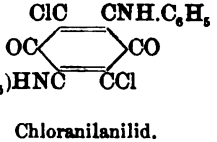

Chloramido-maleïnimid

und


Chloranilamid


Chloranilidmaleïnimid

und


Chloranilanilid.

Aus diesem Vergleiche erhellt, daſs die Gruppe —CO—CCl=CCl—CO— im Dichlormaleïnimid einen Teil der Eigenschaften beibehält, die sie im Chloranil besitzt. Das Dichlormaleïnimid ist hiernach als das zweifach gechlorte Chinon der Pyrrolreihe anzusehen. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 867—75. [16/6*]. Roma. Chem. Inst.) BORNTR.

G. Ciamician, *Über die Verwandlung des Pyrrols in Tetramethylendiamin.* Verfasser hat in Gemeinschaft mit ZANNETTI das *Pyrrolhydroxylamin*, $C_4H_8N_2O_2$, vom F. 173° (CIAMICIAN und DENNSEDT, Gz. **14**. 156) näher studiert, welche er (Monographie über das Pyrrol und seine Derivate, Memorie della R. Accad. dei Lincei [4.] **4**. [1888] 292) als das *Dioxim des Succinaldehyds* aufgefaſst hatte. Letztere Ansicht hat sich als richtig erwiesen. *Pyrrolhydroxylamin* läſst sich durch Reduktion mit Na und absoluten A. in *Tetramethylendiamin* (vergl. LADENBURG, B. **19**. 780) überführen. Diese Umwandlung zeigt, daſs im Pyrrolhydroxylamin die Gruppe N—C—C—C—C—N vorhanden sein muſs. Diese Verb. entsteht aus Pyrrol und Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!NH + \begin{matrix}H.NHOH\\H.NHOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH{=}CH.NHOH\\CH{=}CH.NHOH\end{matrix} + NH_3.$$

Dies vielleicht zu Anfang entstehende Prod. würde in die beständigere Verb. $(-CH_2-CH{=}NOH)_2$ übergehen, welche das Dioxim des Succinaldehyds vorstellt. Das Pyrrolhydroxylamin ähnelt in seinen Eigenschaften etwas den Glyoximen. Es l. sich in Alkalien, reagiert mit Acetanhydrid und entwickelt mit salpetriger Säure N_2O. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin liefert es ein *Dihydroazon*, welches als dasjenige des *Succinaldehyds*, $[-CH_2-CH{=}(N_2H)C_6H_5]_2$, aufzufassen ist. Diese Verb. zeigt den F. 124—125°. (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 865—867. [16/6*.] Padua. CIAMICIAN's Labor.) BORNTRÄGER.

F. Anderlini, *Über einige Derivate der α-Carbopyrrolsäure.* (Gz. **19**. 350—55. 30/4.; C. **89**. 320.) BORNTRÄGER.

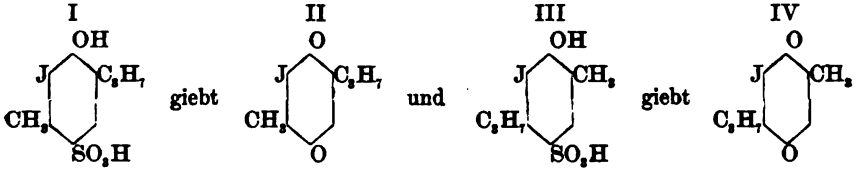
Maquenne, *Über die Zusammensetzung des Eucalyptushonig.* Vf. hat gefunden, daſs der Eucalyptushonig ein Gemenge von Dextrose und Lävulose in einem ähnlichen Verhältnisse darstellt, wie beide im gewöhnlichen Invertzucker vorkommen. Neben diesen Zuckerarten befindet sich darin eine geringe Menge aromatischer Substanzen und eine Spur einer gummiähnlichen, in A. unl. Substanz. (An. [6.] **17**. 495—500. Aug.) PROSKAUER.

G. Mazzara, *Über die Konstitution der Derivate des Carvacrols, Thymochinons und Thymols.* Das *Monobromnitrosocarvacrol*, $C_6H(CH_3)^1(OH)^2(C_3H_7)^4Br(NO)^5$, wird durch Lsg. von Nitrosocarvacrol (10 g) in Eisessig (100 g), Versetzen der mit Eisw. gekühlten Lsg. mit einer Lsg. von Br (8,2 g) in Eisessig (40 g), einiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, Eingießen in viel W., l. des Niederschlages in verd. NH_3, Fällen des Filtrates mit verd. H_2SO_4 und Krystall. des Niederschlages aus verd. A. in rhombischen, citronengelben, in Ä. und Bzl. l. Täfelchen vom F. 166 bis 168° erhalten.

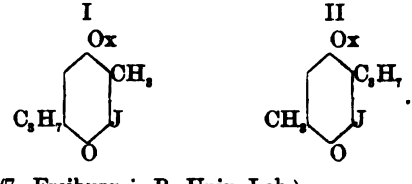
Durch Reduktion dieser Verb. (10 g) mit rauchender HCl (60 g) und Zinn (10 g) in der Hitze, Versetzen mit Soda, Lsg. des ausfallenden Öles mit PAe. und Verdunsten des letzteren resultierte das *Monobromamidocarvacrol* als ein gelblichrotes, langsam erstarrendes Öl. Sein F. war 60—61°. Bei der Oxydation des Chlorhydrates dieser Base mit Fe_2Cl_6 entstand Bromthymochinon (F. 48°).

Auf die Diskussion des Vf.'s über die Konstitution der in der Überschrift genannten Derivate sei verwiesen. (Gz. **19**. 337—43. 30/6. [Mai]. Parma. Istituto di Chimica generale.) BORNTRÄGER.

Fr. Kehrmann, XXXV. *Über Jodphenolsulfonsäuren und Jodchinone.* IV. In einer vorläufigen Notiz über das zweite Jodthymochinon bemerkt Vf. folgendes: Die Jodierung der Carvacrol-p-sulfonsäure und die Bildung des Chinons verläuft in derselben Weise, wie beim Thymol (**39**. II. 43), indem das Kaliumsalz der Jodcarvacrol-p-sulfonsäure (III) mittels überschüssiger verd. schwefelsaurer Chromsäurelösung das o-Propyljodthymochinon (IV), $C_{10}H_{11}JO_2$ (F. 65—66°, granatrote, durchsichtige Tafeln) liefert. In Analogie liefert Jodthymol-p-sulfonsäure (I) das o-Methyljodthymochinon (II).



Beide Chinone unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegenüber HCl-Hydroxylamin, indem Thymochinon durch einviertelstündiges Kochen quantitativ oximiert wird, während dieses bei o-(Propyl)-jodthymochinon selbst nach zwölfstündigem Kochen nur zum Teil der Fall ist, ein Verhalten, welches mit der Struktur der beiden Isomeren zusammenhängt. Im Thymolderivat (I) steht nämlich dem mit x bezeichneten oximierbaren Chinonsauerstoff die kleine Methylgruppe benachbart, beim Carvacrolderivat (II) dagegen die größere Propylgruppe, wodurch die Reaktionsfähigkeit beeinflußt wird, gegenüber:



(Jpr. **40**. 188—89. 29/7. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Tassinari, *Studien über die Dioxythiobenzole. Mitt. III. Über das Dioxythiobenzol vom F. 130°.*

Aus dieser Verb. (**37**. 385) wurde das *Acetylderivat* (F. 86—87°) und aus diesem nach der gewöhnlichen Methode durch Oxydation das *Acetyloxysulfon* dargestellt.

Letzteres bildete farblose, in k. A. wl., in W. unl. Kryställchen, die bei 160° erw chen und erst bei 186—187° schm. Zur Überführung in das *Oxysulfon*, $C_{12}H_{12}O$ wurde die vorige Verb. in nicht übersch. alkoh. KOH gel. und die Lsg. mit S ausgefällt. Dieser Körper, welcher nur ein Di-m- oder Di-o-derivat sein kann, weifs, l. in A., wl. in W. und Essigsäure. Der F. ist 186—187°, wie derjenige Acetylderivats. Letzteres ist nach dem Erhitzen auf 187° ll. in KOH-Lauge, aber vorher. Wahrscheinlich zers. sich daher das Acetylderivat bei der Bestim seines F.

Bei der Nitrierung des *Oxysulfobenzids* von *Annaheim* wurden Zersetzungspro neben *Nitroderivaten* des Ausgangsprod. erhalten.

Über das *o-Dimethyldioxythiobenzol*. — Das *Acetylderivat* dieser Verb. zeigt m dem Krystall. aus A. den F. 44°. Bei der Oxydatien mit $KMnO_4$ in essigsaurer L giebt es ein farbloses, in W. unl., in h. A. l., in k. A. wl. Prod. vom F. 132—13 und vom S-Gehalte des *Diacetyldimethyloxysulfobenzids*. Wenn man die Ace gruppen mit KOH entfernt und die Lsg. ansäuert, so fällt das o-Dimethyldioxyth benzol als gelbes Pulver nieder, welches aus Essigsäure farblos krystallisiert. A kohlensaure Alkalien l. die Verb., und CO_2 schlägt die Verb. nieder. Eine kons. L der Verb. in K_2CO_3 setzt ein krystallinisches Salz ab. Der F. ist 263° (Zer $KMnO_4$ lieferte keine brauchbaren Oxydationsprodd.

Über das *p-Dimethyldioxythiobenzol*. — Das *Diacetyl-p-dimethyldioxythioben* vom F. 83—84° gab durch Oxydation das *Diacetyl-p-dimethyloxysulfobenzid* vom 206—208°, ein in h. A. wl. Pulver. Diese Verb. wird langsam von wss. und leic von alkoh. KOH zers. Beim Ansäuern fällt alsdann ein in A. und Essigsäure s Pulver vom F. 209° aus, welches in Sodalsg. l. ist. Auch diese Verb. gab kei glatten Oxydationsprodd.

Über das *Dioxythiobenzol aus Thymol*. — Das *Acetylderivat* (F. 95—96°) dies Verb. giebt bei der Oxydation ein Prod. vom F. 107—108°. Dies Acetylderiva giebt bei der Verseifung mit alkoh. KOH ein Prod. vom F. 213—214°, l. in frei und kohlensauren Alkalien.

Über das *Dioxythionaphtalin*. — Das *Acetylderivat* (F. 200°) ist wl. in h. Essig säure und nur unter Zers. (Gz. **19**. 343—49. 30/6. Mantua. Lab. del R. Istituto tecnico.) BORNTRÄGER.

Hermann Alt, *Über Bromierung der o-Acetylamidobenzoësäure*. Bei der Br mierung der o-Acetylamidobenzoësäure tritt das Br-Atom in p-Stellung zur Amid gruppe also in m-Stellung zum Carboxyl, denn beim Verseifen der Brom-o-acetyl amidobenzoësäure entsteht *m-Brom-o-amidobenzoësäure* (H. II. 849). Entgegen den Angaben von HÜBNER und PETERMANN findet Vf. den F. dieser Säure 211,5—21 statt 208°, und die Farbe des Cu-Nd. apfelgrün statt hellblau. (B. **22**. 1643—47. 8/7. [26/7.] Braunschweig. Techn. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

H. G. Söderbaum u. **O. Widman**, *Derivate des o-Amidobenzylalkohols*. (Erste Mittl.) WIDMAN fand früher (B. **16**. 2576), dafs m-Amido-p-oxypropylbenzoësäure $(HO.CO)^1.C_6H_3{<}^{(C[CH_3]_2OH)^4}_{(NH_2)^3}$, mit Säureanhydriden oder Chloriden leicht kondensierte Basen des Typus $HO.CO.C_6H_2{<}^{C(CH_3)_2-O}_{N=\!=\!=C.R}$, die sog. Cumazonsäuren bildet. Ähnliches liefs sich vom o-Amidobenzylalkohol erwarten, der die Muttersubstanz der Cumazonverbb., $C_6H_4{<}^{CH_2.O}_{N=CR}$, liefern mufste. Die Unterss. führten aber nur zur Kenntnis, einfacherer Abkömmlinge des Amidobenzylalkohols, Acetanhydrid bildet nur Acetate.

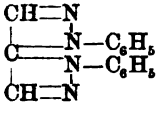
Acetamidobenzylalkohol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\NH.COCH_3\end{matrix}$, Nadeln aus Bzl., Schmelzpunkt 114°, $[C_6H_4(CH_2OH)(NHCOCH_3)]_2.H_2PtCl_6$, gelbe plattе Krystalle; *o-Acetamidobenzylacetat*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.O.CO.CH_3\\NH.CO.CH_3\end{matrix}$, platte Nadeln, F. 91°, sll. in Bzl., $C_9H_{11}NO_2.HCl$, Nadeln; $(C_9H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, vierseitige Tafeln; *o-Diacetylamidobenzylacetat*, $C_6H_4(N[COCH_3]_2)(CH_2.O.CO.CH_3)$, Öl; *ω-Oxytolylharnstoff*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$, aus dem A. mit KCNO und HCl, vierseitige Tafeln oder Prismen, F. ca. 180° unter Zers., zl. in sd. W., swl. in Bzl., A., Aceton, Methylalkohol; Dioxytolylharnstoff, $(OH.CH_2.C_6H_4.NH)_2CO$, aus dem vorigen bei 180°, Nadeln aus Bzl., Schmelzpunkt 108°; *Phendihydroacimiazin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-CO\end{matrix}$, durch $^3/_4$stündiges Erwärmen des Oxytolylharnstoffs mit HCl auf dem Wasserbade und Ausfällen mit NaOH, Schuppen aus Bzl., F. 160°, Chlorhydrat, platte Nadeln, $(C_8H_8N_2O)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, sternförmige Aggregate, F. 204—205° unter Zers.; $C_8H_8N_2O.HAuCl_4$, goldgelbe Schuppen, F. 179° unter Zers.; *ω-Oxytolylphenylharnstoff*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$, aus dem A. mit Phenylisocyanat in Benzollösung, Nadeln aus sd. Aceton, F. 191°, swl.; *Benzo-(phen-)phenyldihydroacimiazin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N.C_6H_5\\NH.CO\end{matrix}$, aus dem vorigen mit HCl auf dem Wasserbade u. Übersättigen mit Alkali, platte Nadeln aus Benzol, Schmelzpunkt 143°; *Phenallyldihydrothiomiazin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_3H_5\\NH-CS\end{matrix}$, aus dem A., Phenylsenföl etc., Nadeln aus h. verd. A., F. 90—91°, sll. in A., Bzl., Aceton; *ω-Oxytolylphenylthioharnstoff*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CS.NH.C_6H_5\end{matrix}$, bildet sich aus dem A. und Phenylsenföl, Prismen aus A., F. 136°; *Benzophenyldihydrothiomiazin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\NH-CS\end{matrix}$, aus dem vorigen mit HCl, Nadeln aus sd. Aceton, F. 197°, unl. in sd. konz. KHO, $(C_{14}H_{12}N_2S)_2.H_2PtCl_6$, vierseitige mkr. Tafeln, F. 219° unter Zers., $C_{14}H_{12}N_2S.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 197° unter Zers. (B. **22**. 1665—72. 8/7. [26/6.] Upsala. Univ.-Labor.) WAGNER.

Friedrich Carl Witte, *Untersuchungen über das Tetrachlordiacetyl.* Das als Ausgangsprod. dienende Tetrachlordiacetyl wurde nach der Vorschrift von LEVY und JEDLICKA dargestellt. Die Einw. von Phenylhydrazin auf diesen Körper verläuft so, wie die genannten beiden Chemiker sie beschrieben haben (**89**. I. 71); es entstand dabei die Verb. $C_{16}H_{14}Cl_{12}N_4O$, F. 83° C. Läfst man Phenylhydrazin auf das symmetrische Tetrachloraceton einwirken, so bildet sich nach der Gleichung:

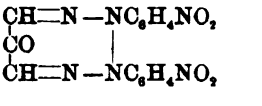
$$CHCl_2.CO.CHCl_2 + 6C_6H_5.N_2H_3 = H_2O + 4C_6H_5N_2H_3.HCl + C_{15}H_{12}N_4$$

eine Verb. von der Konstitution I und vom F. 126—127°, goldgelbe Nädelchen.

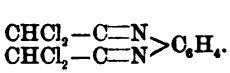
I



II



III.



Gegen Oxydationsmittel ist die Verb. sehr widerstandsfähig, rauchende HNO_3 verwandelt sie in einen Körper von der Zus. $C_{15}H_{10}N_6O_5$, entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}(NO_2)_2N_4O$, so dafs die Salpetersäure sowohl eine Oxydation als Nitrierung bewirkt hat. Dem Körper kommt die Konstitution II zu.

Mit o-Phenylendiamin liefert das Tetrachlordiacetyl ein *Chinoxalin* von der Zus. III und F. 177°. Man kann es *Tetrachlordimethylchinoxalin* nennen. Äthylendiamin

giebt die Verb. $\begin{matrix}CHCl_2.CO.CO.CHCl.NH.CH_3\\ CHCl_2.CO.CO.CHCl.NH.CH_3\end{matrix}$ = $C_{10}H_{10}Cl_6N_2O_4$, F. 222—223°. Wss. NH_3-Lsg. führt das Tetrachlordiacetyl in *Trichloramidodiacetyl*, $CHCl_2.CO.CO.CHClNH_2$, F. 120° über. Das *symmetrische Tetrachlordiacetyldicyanhydrin (Nitril der Tetrachlordimethylraceminsäure)*, $\begin{matrix}CHCl_2-C<^{OH}_{CN}\\ |\\ CHCl_2-C<^{CN}_{OH}\end{matrix}$, erhält man aus dem Ausgangskörper mittels Blausäure (FITTIG **89**. I. 212). Es schm. bei 135—137° unter Zers., nachdem es verschiedene Veränderungen durchgemacht hat; auf 100° mit W. erhitzt, zerfällt die Verb. in ihre Komponenten. Das *Monocyanhydrin* bildet sich neben dem obigen Dicyanhydrin und hat die Zus. $\begin{matrix}CHCl_2.C=O\\ |\\ CHCl_2.C<^{CN}_{OH}\end{matrix}$, F. 110—111°. Das *Acetylderivat des Tetrachlordiacetyldicyanhydrins* wird mittels des Acetylchlorides erhalten; F. 163°; Zus. $C_{10}H_8Cl_4N_2O_4$ = $(CHCl_2)_2(C.CN.O.CO.CH_3)_2$. Behandelt man obiges Dinitril mit konz. HCl (35%ige), so gewinnt man das Imid der Tetrachlordimethylraceminsäure, $(CHCl_2)_2[CO(OH.)]_2NH$, F. 239—240°, dessen Acetylderivat, F. 176 bis 177°, ebenfalls dargestellt wurde; ebenso wird des Amids und der Säure selbst Erwähnung gethan. Ersteres schm. bei 183° (vergl. PINNER und FUCHS, B. **10**. 1061.) (Diss. Genf. 1889. 1—48.) PROSKAUER.

A. Bogisch, *Über Carbonylsalicylamid.* Die in jüngster Zeit veröffentlichten Verss., aus aromatischen o-Verbb. durch Verkettung der Seitenglieder N-haltige Nebenringe zu erhalten, besonders die Mitteilung von NIEMENTOWSKY und ROZANSKI (**89**. II. 501) über die Synthese der Isatosäure aus Anthranilsäure und chlorameisensaurem Äthylester veranlassen Verfasser, schon jetzt Mitteilung über das Einwirkungsprod. von Chlorameisensäureester auf Salicylamid zu machen. Gleich wie Phenolnatrium, liefert Natriumsalicylamid mit Chlorameisensäureäthylester einen Kohlensäureester und zwar das *Carboxäthylsalicylamid*, welches beim Behandeln mit NH_3 in *Carbaminsalicylamid* übergeht. Beide liefern das Kondensationsprodukt *Carbonylsalicylamid*, ersteres bei 100° unter Abspaltung von A., letzteres bei 186° unter Entwickelung von NH_3. Der H der Imidgruppe wird leicht durch Metalle ersetzt. Das K-Salz kann zur Darstellung verschiedener Derivate benutzt werden. So wurden hergestellt: *Äthylcarbonylsalicylamid*, welches beim Erhitzen mit NH_3 *Äthylsalicylamid* liefert, *Benzylcarbonylsalicylamid*, welches in *Benzylsalicylamid* übergeht. *Acetylcarbonylsalicylamid, Carbonylsalicylursäureäthylester, Carbonylsalicyluramid, Carbonylsalicylursäure*, aus welcher mit NH_3 Salicylursäure entsteht. Weitere Möglichkeiten zu Zers. deutet Vf. nur an, indem er sich die Fortsetzung von Vers. auf diesem Gebiete reserviert. (ChZ. **13**. 1077. 17/8.). SACHSSE.

C. Culmann und **K. Gasiorowski**, *Über die Einwirkung von Zinnsalz auf Diazokohlenwasserstoffsalze und einige Reaktionen der Diazoimidokohlenwasserstoffe.* Nach EFFRONT werden Diazokohlenwasserstoffe durch stark überschüssiges Zinnsalz unter reichlicher Bildung von KW-stoff zers., und war es von Interesse, zu ermitteln, wie unter mehrfach abgeänderten Umständen, besonders bei verschiedenen Ingredienzienmengen, diese Rk. vor sich gehen würde. Vff. liefsen 1. zunächst Zinnsalz ($^1/_2$ Mol.) auf Diazobenzolchlorid (1 Mol. konz. wss. Lsg.) einwirken, wobei in lebhafter Rk. nicht Diphenyl, sondern ca. 25% vom Gewicht des Anilins Diazobenzolimid (K. 158 bis 162°) als Hauptmenge neben Chlorbenzol, Phenol, Bzl. und Diphenyl entstanden. Anilin wurde hierbei reichlich zurückgebildet. Nahezu gleiche Ausbeuten erhielten Vff. bei Anwendung verdünnterer Lsgg. unter sonst denselben Umständen. 2. Bei Anwendung gleicher Moleküle Diazobenzolchlorid und Zinnsalz entstand mehr Bzl. (gegen 14%) und viel weniger Chlorbenzol und Phenol. Stark überschüssiges Zinn-

salz lieferte gegen 35% Bzl. und 4% Diphenyl, aber kein Chlorbenzol. 3. Diazobenzolsulfat, Zinnsalz (1/2 molekulare Menge) und überschüssige Schwefelsäure lieferte sehr wenig Chlorbenzol, kein Diphenyl, sehr viel Phenol, sonst ebensoviel Diazobenzolimid und Bzl., wie bei Anwendung von Diazobenzolchlorid. Das Diazoimidobenzol läſst sich leicht auf diese Weise darstellen, wie auch in ganz analoger Weise Diazotoluolimid (o- und p-Verb.) aus Diazotoluolsulfat gewonnen werden kann. 4. Diazobenzolformiat, Zinnsalz (1/2 Mol.) und überschüssige Ameisensäure lieferten 14% Bzl. (% vom Gewicht des Anilins), 9% Diphenyl u. ca. 9% Diazobenzolimid. 5. β-Diazonaphtalinsulfat giebt mit Zinnsalz (1/2 molek. Menge) Diazonaphtalinimid (11 g) und Naphtalin (12 g). 6. Brom wirkt auf Diazobenzolimid leicht, indem Tribromanilin gebildet wird:

$$C_6H_5N_3 + 2Br = C_6H_2Br_3.NH_2 + HBr + N_2.$$

So liefern auch o- und p-Diazotoluolimid mit Brom ein Tribrom-o-toluidin und Tribrom-p-toluidin. 7. Wird Diazobenzolimid vorsichtig nitriert, so entsteht das schon auf andere Weise dargestellte p-Nitrodiazobenzolimid $NO_2^1.C_6H_4N_3^4$. Letzteres giebt beim vorsichtigen Hydrieren viel p-Nitranilin, beim energischen Hydrieren dagegen p-Phenylendiamin. (Jpr. **40**. 97—120. 29/7. Zürich. Lab. d. Prof. V. MERZ.) WACHTER.

Ernst Beckmann, *Zur Isomerie des Benzaldoxims.* Da V. MEYER und K. AUWERS die Annahme strukturidentischer Oximidogruppen in den isomeren Benzildioximen besonders durch die Bildung identischer Oxydationsprodd. aus denselben stützen, so war die Unters. der sicher strukturverschiedenen Benzaldoxime (**89**. I. 426) in gleicher Hinsicht von Bedeutung. Die Verss. ergaben. 1. α-Benzaldoxim gab mit Ferricyankalium nach MEYER (**88**. 596) oxydiert Azobenzenylhyperoxyd (s. u.),

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \\ C_6H_5.\dot{C}:NO \\ C_6H_5.C:NO \\ \quad\;\; \dot{H} \end{array}$$

, Dibenzenylazoxim (**89**. II. 139), Benzaldehyd und Benzoësäure. Ganz ebenso verhält sich β-Benzaldoxim. 2. Salpetrige Säure (aus HNO_3 und As_2O_3) giebt mit beiden Oximen glatt Azobenzenylhyperoxyd. 3. Salpetrige Säure oxydiert das Azobenzenylhyperoxyd zur Verb. $\begin{array}{l} C_6H_5.C:NO \\ C_6H_5.C:NO \end{array}$, diese ist das MEYER'sche Oxydationsprod. der Benzildioxime. Für die Konstitution des Azobenzenylhyperoxyds ist beweisend die leichte Reduktion durch $(NH_4)_2S$ und A., es wird stets α-Benzaldoxim gebildet. Übrigens lagert sich das Hyperoxyd leicht unter Abspaltung von W. in Dibenzenylazoxim um:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \\ C_6H_5-C=NO \\ C_6H_5-C=NO \\ \quad\;\; H \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5-C=N \\ \qquad\quad\;\; N=C-C_6H_5 \end{array}\!\!>O.$$

Aus den Verss. folgt, daſs strukturverschiedene Oximidogruppen ein identisches Oxydationsprod. liefern können.

Azobenzenylhyperoxyd, mkr. Rechtecke, aus Chlf. durch A., F. 105°, unl. in Alkali. (B. **22**. 1588—97. 8/7. [19/6.] Leipzig. OSTWALD's Labor.) WAGNER.

A. Angeli, *Über das Diphenylacetylendiureïn und über einige Derivate desselben.* Benzil wurde mit 3 Teilen Harnstoff auf 220° erhitzt, bis kein Wasserdampf mehr entwich, die erkaltete M. mit h. A. erschöpft und der Rückstand mit Eisessig gekocht, wobei eine kleine Menge Cyanursäure ungelöst bleibt. Die essigsaure Lsg. scheidet beim Erkalten das *Diphenylacetylendiureïn*, $(C_6H_5)C=[-NH-CO-NH-]_2=C(C_6H_5)$, ab. Dies schm. noch nicht bei 310°, ist unl. in W. u. Bzl., ll. in sd. Eisessig, wl. in

in h. A., aus welch letzterem es in dünnen Nädelchen krystallisiert. Es ist unverändert in konz. H_2SO_4 l., in Alkalien unl. Das Ag-Salz zers. sich sehr leicht.

Durch achtstündiges Erhitzen der Verb. mit 2 Tln. essigsaurem Na und 5 Tln. Acetanhydrid auf 140°, Eingießen des Prod. in W., teilweises Neutralisieren mit Soda und Umkrystallisieren des Nd. aus 50%iger Essigsäure unter Anwendung von Tierkohle ergab sich *Diacetyldiphenylendiureïn*, $C_{16}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)_2$, welches nach dem Krystallisieren aus Essigäther schwach dichroitische, sphärisch gruppierte, violettlichweiße Nädelchen bildet. Die Verb. ist unl. in W., wl. in A. Die Lsgg. in Essigsäure und Essigäther sind bei durchfallendem, resp. reflektiertem Lichte farblos, resp. violett. F. 266° (Zers.). In sd. alkoh. Lsg. wird die Verb. durch KOH in das Ureïn zurückverwandelt. Ein Derivat mit mehr als zwei Acetylgruppen oder mit nur einer einzigen ließ sich nicht darstellen.

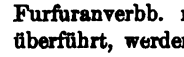
Wenn man das Ureïn mit 2 Tln. essigsaurem Na und 10 Tln. Acetanhydrid 8 Stunden auf 240° erhitzt, das Prod. in W. gießt, mit Soda neutralisiert und den Nd. aus Essigsäure unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, so giebt sich eine Verb. $C_{15}H_{12}N_2O$ in weißen Nädelchen, die bei 310° noch nicht schm., in W. und Bzl. unl., in Essigsäure leichter l., in Essigäther wl. sind. Die Lsgg. fluoreszieren violett, Anscheinend addiert des Prod. kein Brom.

Dem Diacetyldiphenylacetylendiureïn kommt wahrscheinlich die Formel zu:

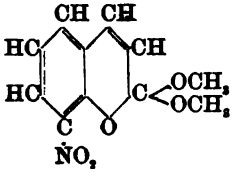
$$(C_6H_5)C{=}[-N(C_2H_3O)-CO-N(C_2H_3O)-C(C_6H_5)-NH-CO-NH-].$$

(RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 912—16. [16/6.*] Padua. CIAMICIAN's Lab.) BORNTRÄGER.

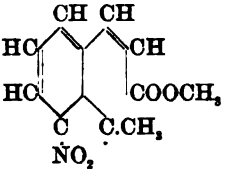
L. Nicotera, *Synthese der Thymoloximmtsäure*. Die Säure wurde durch sechsstündiges Erhitzen von 92 g trockenem thymolglykolsauren Natrium (SPICA, Gz. 1880. 340) mit 43 g Benzaldehyd und 180 g Acetanhydrid auf 150—160°, Kochen des Rohprod. mit W., Erhitzen der ungelöst gebliebenen M. mit überschüssiger 20%iger Sodalsg., Ausziehen mit Ä., Fällen der gebliebenen wss. Lsg. mit HCl, Behandeln des Nd. mit PAe., Verdunsten dieser Lsg., Lösen des Rückstandes in sd. Barytwasser unter Zusatz von Ä., Fällen des überschüssigen BaO mit CO_2 in der Hitze, Lösen der beim Erkalten ausfallenden Nädelchen in h. W., Fällen der Lsg. mit HCl und Kryst. aus A. rein erhalten. Die resultierenden, farblosen Nädelchen vom F. 136° sind swl. in k. W., ll. in h. W., sll. in A. und Ä. Dieser Säure entspricht die Formel $C_6H_5-CH{=}C(CO_2H)-O-C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Das Ag-Salz, $C_{19}H_{19}O_3Ag$, ist weiß, am Lichte etwas veränderlich. Das Ba-Salz, $(C_{19}H_{19}O_3)_2Ba.2^1/_2H_2O$, kryst. aus h. W. in gelblichen Nädelchen. (Gz. **19**. 357—61. 30/6.) BORNTRÄGER.

W. v. Miller u. **F. Kinkelin**, *Zur Kenntnis der o-Cumar- und Cumarinreihe*. Während Cumalinsäure, , und Furfurancarbonsäure,  , mit NH_3 leicht durch Ersatz von O durch NH in Pyrrolderivate übergehen, ist dies bei den entsprechenden Benzolabkömmlingen, sowie bei HANTZSCH's Furfuranverbb. nicht mehr der Fall. Da nun nitrierte Phenole leichter in Amine überführt, werden als die Phenole selbst, so haben Vff. die Einw. von alkohol. NH_3 auf *o-Nitrocumarin* oder vielmehr auf dessen *o-Dimethyläther* studiert. Der Vers. ergab Bildung von *Nitroamidoximmtsäureamid*, $(C_6H_3[NO_2]^1[NH_2]^2[CH{:}CH.CONH_2]^3)$, welches mit HCl im Rohr *o-Nitrocarbostyril* bildete. Letzteres ist verschieden von den drei bekannten. Bei ihren Verss. fanden Vff., daß, während die Monomethyläther der o-Hydroxyzimmtsäure mit dem Cumarsäureäther identisch ist, die Nitroverbb. verschieden ist, es existieren also zwei isomere *Nitroimmtsäuren*, beide mit gleicher Stellung der Substituenten. Die Vff. sind bei dem durchaus verschiedenen

Verhalten der Ester (s. u.) indessen nicht der Meinung, daſs geometrisch isomere vorliegen, sondern teilen die MICHAEL'sche Hypothese (Jpr. **38**. 27), wonach die Ester den Formeln:



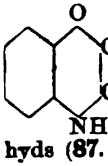
und



entsprechen.

o-Nitrosalicylaldehyd (**87**. 1031) wurde nach PERKIN's Rk. (H. II. 896) in o-Nitrocumarin verwandelt, Acetyl-o-nitrocumarsäure trat dabei nicht auf. *o-Nitrocumarin*, $C_9H_5NO_4$, Prismen aus h. Bzl., Nadeln aus A., F. 191°, l. in Alkali, aus der Lsg. fällt Säure, *o-Nitrocumarinsäure*, $C_9H_7NO_5$, gelbe Prismen aus w. A., ll. in A., F. 150° unter Wasserabspaltung, $C_9H_5NO_5Na_2$, rote Prismen, swl. in A., hygroskopisch, $C_9H_5NO_4Ba + 3^1/_2H_2O$, rote Nadeln aus h. W., $C_9H_5NO_5Ag$, purpurroter Nd. *Dimethylester* aus dem Ag-Salz und JCH_3, $C_{11}H_{11}NO_5$, Prismen aus w. A., F. 69°, wird durch verd. alkohol. NaOH in o-nitrocumarinsaures Natron übergeführt, ebenso schon durch verd. Na_2CO_3-Lsg., wird nur $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 verwendet, so entsteht daneben der *Monomethylester*, $C_{10}H_9NO_5$, Täfelchen aus A., F. 135—136°. Zur Darst. der Methylester der o-Nitrocumarsäure wurde *Nitromethoxybenzaldehyd* (gelbe Prismen aus verd. A., F. 102°), nach PERKIN's Rk. (H. II. 896), in *Nitromethoxyzimmtsäure* übergeführt (gelbe Prismen aus h. A., F. 193°), deren Ag-Salz mit äther. NH_3-Lsg. den *Dimethylester* (Nadeln aus h. A., F. 88—89°) lieferte. Na_2CO_3 verseift diesen Dimethylester nur zum Monomethylester der o-Nitrocumarsäure, aus dem NaOH die Säure (gelbe Krystalle aus h. A., F. 241—242° unter Zers.) frei macht. o-Nitrocarbostyril, $C_9H_6N_2O_3$, gelbe Prismen, F. 168°, ll. in A. u. h. W., l. in Mineralsäuren und verd. Alkali. (B. **22**. 1705—15. 8/7. [28/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

W. v. Miller und **Fr. Kinkelin**, *Ein Übergang von der Cumarsäurereihe in die Chinolinreihe.* Ohne Schwierigkeit gelingt die Überführung von Nitromethoxyzimmtaldehyd (1:2:3) in Nitrochinolin (s. vor. Ref.). — Um ein Hydrochinolin herzustellen, in welchem eine Methingruppe durch O vertreten ist (also ein Phenoxazin),



destillierten Vff. das Anhydrid der Amidooxyphenylessigsäure (H. II. 896) mit Zn-Staub, es entstand Anilin, Indol u. eine schwache Basis, die nach ihrem N-Gehalt die gesuchte Verb. sein kann.

Nitromethoxyzimmtaldehyd, $C_{10}H_9NO_4$, gelbe Prismen aus A., F. 115°, entsteht aus JCH_3 und dem Ag-Salz des Nitrocumaraldehyds (**87**. 1031), es liefert mit Ag_2O den Methylester der Nitro-o-cumarsäure (s. vor. Ref.). Mit alkohol. NH_3 entsteht nach 3—4 Stunden bei 130—140° neben amorpher Substanz *o-Nitrochinolin*, $C_9H_6N_2O_2$, gelbe Prismen aus A., F. 91—92°, $(C_9H_6N_2O_2)_2$, H_2PtCl_6, lange Prismen. (B. **22**. 1716—18. 8/7. [28/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

St. Niementowski und **Br. Rozánski**, *Synthese der Isatosäure.* Vff. liefsen Chlorameisensäureäthylester auf m-Homoanthranilsäure u. auf Anthranilsäure selbst einwirken. Das Produkt mit letzterer war *Isatosäure*. Zuerst bildet sich wahrscheinlich nach:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH} + Cl.COOC_2H_5 = C_6H_4{<}^{NH.COOC_2H_5}_{COOH} + HCl$$

Carboxäthylanthranilsäure. Überschüssiger Chlorameisenester bewirkt Abspaltung von A., u. es entsteht Isatosäure, die Vff. demnach als $C_6H_4{<}^{NH—CO}_{CO—O}$, als Anhydrid der Phenylcarbamincarbonsäure auffassen.

m-Homoisatosäure, $C_9H_7NO_3$, Nadeln aus A., F. 226° unter Zers., swl. in Chlf., Bzl. u. Ä., leichter l. in A. u. Amylalkohol. (B. **22**. 1672—77. 8/7. [26/6.] Lwów. Techn. Hochsch. Ch. Lab. f. allg. Chemie.) WAGNER.

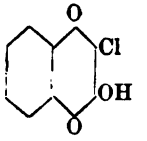
P. Cazeneuve, *Über den durch unterchlorige Säure dargestellten Monochlorcampher*. Noch ehe es dem Vf. gelungen war, den normalen Monochlorcampher durch Chlorierung von Campher in alkoh. Lsg. darzustellen, hat man ein Monochlorderivat durch Einw. einer wss. Lsg. von unterchloriger Säure auf Campher dargestellt. Dasselbe ist als ein bei 95° schm. Körper beschrieben, der beim Kochen mit Silbernitrat in alkoh. Lsg. Chlorsilber giebt und mit alkoh. Kali einen Oxycampher liefert. Diese Eigenschaften sind allerdings hinreichend, um diesen Monochlorcampher von dem des Vf.'s zu unterscheiden, dagegen liegen die F. beider Verbb. sich so nahe (93° für die Verb. des Vfs.), daſs hierdurch Anlaſs zu einem weiteren Vergleich beider Körper gegeben war. Vf. beschreibt nun zunächst die Darstellung des fraglichen Monochlorcamphers mittels unterchloriger Säure, wobei er auch eines in sehr kleinen Mengen auftretende, in Kali l. Nebenprod. gedenkt, das vielleicht später zu weiteren Unterss. Veranlassung geben könnte. Das Hauptprod. hat die Zus. des Monochlorcamphers, ist weich, wie das Terebentenchlorhydrat, dem es auch im Äuſsern gleicht. Der F. liegt nicht bei 95°, sondern bei 124—125°. Die Substanz ist ll. in A., Ä. und Chlf., ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = +40°$, sie sd. bei 220° unter leichter Zers.

Beim Kochen mit W. giebt die Substanz sehr langsam HCl ab. Man muſs indes 24 Stunden auf 180° erhitzen, um das Monochlorderivat vollständig in gewöhnlichen Campher und andere Prodd. umzuwandeln. Alkoh. Kali greift ebenfalls nur sehr langsam an und giebt ähnliche Prodd. Der Oxycampher von WHEELER existiert nicht, derselbe ist nur eine Verb. von gleichen Molekülen gewöhnlichem Campher und nicht zers. Monochlorcampher. Rauchende Salpetersäure giebt nach halbstündigem Kochen einen Chloronitrocampher, welcher durch Eisen- oder Zinkpulver zers. wird und eine Metallverb. eines Nitrocamphers liefert, wie die bekannten Chloronitrocampher. Gleichzeitig bildet sich etwas Camphersäure. Beim Erhitzen mit wss. NH_3 auf 150° entsteht aus dem Monochlorcampher eine sehr oxydierbare Base, welche durch alle Fällungsmittel der Alkaloide gefällt wird. Die Unters. dieser Base wird Verf. fortsetzen. Schwefelsäure entwickelt HCl, gleichzeitig entstehen Phenolkörper, welche Schwefel zurückhalten. Über Zinkpulver destilliert, entsteht ziemlich viel Cyan.

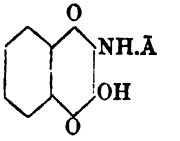
Diese Beobachtungen deuten zusammen darauf hin, daſs der Monochlorcampher aus unterchloriger Säure nicht in den Methyl- oder Propylketten chloriert ist, wie ja überhaupt die unterchlorige Säure in dem Kern chloriert. Die Beständigkeit dieses Monochlorderivates ist indes nicht hinreichend, um die Substitution in einem CH des Kerns anzunehmen. Wie für den normalen Monochlorcampher nimmt Verf. die Substitution in einem CH_2 an. Übrigens verhalten sich beide Substitutionsprodd. ganz gleich gegen gewisse Reagenzien. Es ist dem Vf. gelungen, auch mit dem normalen Monochlorcampher unter denselben Verhältnissen durch NH_3 eine Base und durch Schwefelsäure einen schwefelhaltigen Phenolkörper zu erhalten. (Cr. **109**. 229—31. [5/8.*].) SACHSSE.

Fr. Kehrmann u. **Oskar Weichart**, XXXIV. *Über einige Derivate der Nitronaphtalinsäure*. Beim gelinden Erwärmen von Dichlornaphtochinon (1 Mol.) mit Natriumnitrit (3 Mol.) und W. unter Zusatz von etwas A. erhält man das nitronaphtalinsaure Natrium, $C_{10}H_4O_2.NO_2.ONa$, (messinggelbe Nadeln), dessen freie Säure mit dem β-Oxy-α-naphtochinon identisch ist. Durch Eintragen dieses Natriumsalzes in salzsaure Zinnchlorürlsg. und Erwärmen mit etwas Zink erhält man das *salzsaure Salz* der *Amidoverbindung*, $C_{10}H_4(OH)_2NH_2.HCl$, (monokline, meſsbare Prismen). Letzteres liefert *Tetraacetylamidotrioxynaphtalin*, $C_{10}H_4(OA)_3(NHA)$, (F. 145°, weiſse Krystalle), welches beim Behandeln mit kalter Kalilauge unter Abspaltung von drei Acetylgruppen

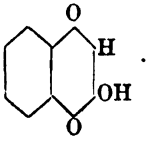
das *Acetamidooxynaphtochinon*, $C_{10}H_4O_2(NH\ddot{A})OH$, (F. 219—220°, goldgelbes Krystallpulver) giebt. Dieses zeigt grofse Ähnlichkeit mit der Chlornaphtalinsäure, wie auch die Salze dieser beiden Verbb. und der Naphtalinsäure dieselbe blutrote Farbe besitzen, während die freien Oxychinone eine sehr ähnliche goldgelbe Farbe aufweisen. Die Konstitutionsformeln dieser Verbb. sind:



Chloroxynaphtochinon.



Acetamidooxynaphtochinon.



Naphtalinsäure.

Vf. stellte noch folgende Verbb. dar: 1. *Monoxim* des *Acetamidooxynaphtochinons* (Acetamidomononitrosonaphtoresorcin?), $C_{10}H_4O.NOH.NH\ddot{A}.OH$, (zers. sich bei 190 bis 200°, goldgelbe Nädelchen), mittels alkal. Hydroxylamins. 2. *Amidooxynaphtochinonoxim* (Amidonitrosonaphtoresorcin?), $C_{10}H_4(NOH).O.NH_2.OH$, (hellgelbe Nädelchen), aus Amidonaphtalinsäure und alkal. Hydroxylamin. 3. *Salzsaures Diamidonaphtoresorcin*, $C_{10}H_4(OH)_2(NH_2)_2 + 2HCl$, (schöne, weifse Nadeln), aus feuchtem Amidooxynaphtochinonoxim und Zinnchlorür. Diese Verb. oxydiert sich leicht an der Luft unter Rotfärbung, desgleichen die alkal. Lsg., welche beim Kochen der roten Lsg. Ammoniak entwickelt, hierbei blau wird und nun durch Zusatz von Salzsäure Amidonaphtalinsäure ausscheidet. (Jpr. **40**. 179—87. 29/7. [Juni.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.)

WACHTER.

O. Forte, *Über die Naphtylamidoessigsäure.* Diese Säure wurde aus α-Naphtylamin (50 g) und Monochloressigsäure (17 g) in k. äth. Lsg. erhalten. Durch Verjagen des Ä., Eindampfen auf ein kleines Vol., Filtrieren in der Hitze, wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Barytwasser, Fällen des erkalteten Filtrats mit HCl und Umkrystallisieren des Nd. aus einem Gemische von 2 Vol. A. mit 1 Vol. W. in Nädelchen vom F. 192° (unzers.) erhalten. Sie ist sll. in A., namentlich in h. A., zl. in Essigsäure und Aceton, wl. in Ä. und Bzl., swl. in h. W. Sie zers. sich in trocknem Zustande oder in wss. Lsg. leicht am Lichte und an der Luft. Die wss. Lsg. reduziert $AgNO_3$ und Hg-Salze. Ihre Formel ist $C_{10}H_7—NH—CH_2—CO_2H$. Das Ba-Salz, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Ba.2H_2O$, krystallisiert in rosettenförmig gruppierten Prismen, die in W. und A. l. sind. Das Cu-Salz, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$, ist ein braunroter Nd. *Acetylnaphtylamidoessigsäure*, $(C_2H_3O)(C_{10}H_7)N—CH_2—CO_2H$, entsteht bei 14stündigem Erhitzen der Naphtylamidoessigsäure (15 g) mit Acetanhydid (30 g) und Bzl. (100 g). Man destilliert das Bzl. ab, behandelt den Rückstand mit Sodalsg., fällt das Filtrat mit HCl und kocht den Nd. wiederholt mit W. aus. Die Säure krystallisiert alsdann in Prismen vom F. 154° aus. Sie ist wl. in h. W. und Ä., ll. in A., Bzl., Essigsäure und Aceton. Das Ba-Salz, $(C_{14}H_{12}NO_3)_2Ba.5H_2O$, ist in h. W. zl. und krystallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln. (Gz. **19**. 361—65. 30/6.)

BORNTRÄGER.

Champigny und **Choay**, *Über die Zusammensetzung der Arseniate des Chinins, welche in der Pharmazie angewandt werden.* Die käuflichen Präparate enthalten zwischen 58—74% Chinin und 21,8—35,7% Arsensäure (AsH_3O_4). In dieser verschiedenen Zus. lag für die Vff. die Aufforderung nach Methoden zu suchen, durch welche ein konstantes Prod. erhalten werden kann. Nach verschiedenen Vers. blieben Vff. bei folgender Vorschrift stehen: Man l. 1 Aq. basisches Chininchlorhydrat und 1 Äq. arsensaures Kali (KH_2AsO_4 SEL DE MACQUER) jedes für sich in der Wärme in hinreichendem W. auf, mischt beide Lsgg., kocht einige Minuten, filtriert in der Kälte, wäscht aus und trocknet an der Luft. Um ein gut krystallisiertes Salz zu erhalten, nimmt man das Prod. in sd. verd. A. auf. (JPCh. [5.] **20**. 99—102. 1/8.). SACHSSE.

A. Kossel, *Über Nucleïne.* Die Abhandlung enthält die Fortsetzung des Streites über die Natur der Nucleïne, welche zwischen dem Vf. und Leo Liebermann entstanden ist (vgl. **89**. II. 143). Nach Vf's. Auffassung hat Liebermann bereits insofern nachgegeben, als er seine Meinung von der Natur der Nucleïne jetzt nur noch auf das Nucleïn der Hefe einschränkt. Ferner hebt Vf. noch folgende Thatsachen aus seinen früheren Versuchen hervor: Es ist durch dieselben dargethan worden, daſs bei der Zers. des Nucleïns auſser Eiweiſs, Phosphorsäure, Guanin und Xanthin auch Hypoxanthin und Adenin entstehen, und daſs die Verbreitung der genannten Basen in den tierischen Geweben eine Beziehung zum Nucleïngehalt erkennen läſst. Die Anschauung, daſs diese Basen Zersetzungsprodd. des Nucleïns sind, ergab sich dem Vf. als notwendige Schluſsfolgerung aus seinen Vers., insofern, als sie alle Erscheinungen in ungezwungener Weise erklärt. Die Liebermann'sche Hypothese, welche die wichtigsten chemischen und physiologischen Verhältnisse nicht zu erklären imstande ist, ist völlig wertlos. Dies Urteil ist unabhängig von der Frage, ob die Vers. Liebermann's richtig sind oder nicht, und würde seine Geltung auch dann behalten, wenn man die Richtigkeit aller von Liebermann behaupteten Thatsachen zugeben wollte. Nach Liebermann's Behauptung ist das Xanthin nicht ein Spaltungsprod. des Nucleïns, sondern eine Beimengung desselben. Vf. beweist durch einen Versuch mit den Spermatozoën aus den Schwänzen von 14 Nebenhoden des Stieres, daſs das Nucleïn sich hier in einer Verb. befindet, welche erst durch sd. HCl zers. wird. Es ist nicht anzunehmen, daſs das Xanthin sich im Nucleïn der Hefe anders verhalte als im Nucleïn des Spermas. Wenn Liebermann beim Nucleïn der Hefe andere Resultate erhalten hat, so beweist dies nur, daſs sein Nucleïnpräparat in fortdauernder Zers. begriffen war. Seine Annahme, daſs das Nucleïn aus Metaphosphorsäure und Eiweiſs entsteht, führt Liebermann zur Behauptung von der Identität des Hefenucleïns mit dem metaphosphorsauren Eiweiſs, einem Niederschlag, der noch nicht als chemisches Individuum erwiesen ist. Liebermann hält es für möglich, zwei ungenügend bekannte, nicht krystallisierende eiweiſsartige Substanzen, die wahrscheinlich beide Mischungen sind, auf Grund ihres Verhaltens zu Natronlauge, zu Säuren und zu Pepsin, sowie auf Grund einiger Phosphorsäurebestimmungen, die aber beträchtliche Differenzen ergaben, für identisch zu erklären. Vf. ist der Ansicht, daſs ein solcher Standpunkt von der physiologischen Chemie schon seit längerer Zeit verlassen ist. (Cm. 1889. 593—96. 10/8.) Sachsse.

Agrikulturchemie.

R. Warington, *Über den Gehalt der Regenwässer von Rothamsted an Salpetersäure.* Vf. hat früher (**87**. 822) Angaben über die Bestimmung von Ammoniak, Chlor und Schwefelsäure in diesen Wässern mitgeteilt und vervollständigt nun diese Arbeit durch die Bestimmung von Salpetersäure. Die zuerst zu diesem Zweck angewandte Methode war folgende: 10 Pfd. W. wurden in einer Retorte mit etwas Magnesia konz., um vorhandenes Ammoniumnitrat oder Nitrit zu zers., dann filtriert und darin nach Schlösing's Verfahren die Salpetersäure bestimmt. Das Verfahren gab zu niedrige Resultate, offenbar fand zuletzt bei der Konzentration ein Verlust dadurch statt, daſs ein Teil der Salpetersäure durch die Einw. der organischen Substanzen und des Bleis, welches das W. aus den Gefäſsen aufgenommen hatte, in welchen es gesammelt war, reduziert wurde. Es wurde daher ein anderes Verfahren eingeschlagen, welches in der Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak mittels eines Kupferzinkpaares bestand. 1 l des W. wird in einer Retorte gekocht, bis 250 ccm übergegangen sind. In dem Destillate wird das vorhandene NH_3 bestimmt. Der Rückstand wird auf 800 ccm gebracht, das Kupferzinkpaar zugesetzt und bei 20—24°

3 Tage lang stehen gelassen. Das entstandene NH_3 wird dann destilliert und im Destillat durch das NESSLER'sche Verfahren bestimmt.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate nach dem letzten Verfahren, und zwar unter I N als Nitrat oder Nitrit auf 1 Million Teile W. unter II die Pfunde (engl,) in diesen Formen pro Acker (engl.). Die erste Kolumne giebt den Regenfall in Zollen:

		I	II
1886	September	1,51	0,270	0,092
„	Dezember	4,21	0,048	0,046
1887	Januar	2,39	0,172	0,093
„	März	1,76	0,247	0,098
„	August	1,04	0,385	0,091
„	Septemter	3,11	0,093	0,065
„	Oktober	1,69	0,090	0,034
„	November	3,41	0,093	0,072
1888	Mai	1,28	0,109	0,031
„	Juni	4,87	0,167	0,184
„	Juli	3,86	0,104	0,091
„	August	3,38	0,090	0,069
„	September	1,03	0,253	0,059
„	Oktober	1,09	0,173	0,043
„	November	4,46	0,096	0,097
„	Dezember	1,69	0,155	0,059
1889	Januar	1,29	0,190	0,055
„	Februar	1,95	0,095	0,042
„	März	1,89	0,136	0,058
„	April	2,48	0,230	0,129
Mittel von 20 Monaten		2,42	0,138	0,075
Im Jahre Mai 1888—April 1889		29,27	0,139	0,917

Die durchschnittliche Menge von 1 Million Teile des Regenwassers in demselben Jahre an Ammoniakstickstoff war 0,426 (gegen 0,139 N als Salpetersäure-N), oder per Acker war gefallen 2,823 Pfd. Die gesamte N-Menge, die also der Boden pro Acker in diesem Jahre erhielt, war 3,74 Pfd. (JCh. **55**. 537—45. Aug.) SACHSSE.

C. G. Eggertz und **L. F. Nilson**, *Chemische Untersuchung von Moos- und Moorerde.* Die Unters. umfaſst 37 Erdproben. Die mineralischen Bestandteile wurden teils in den ursprünglichen humosen Erdproben selbst, durch Extraktion mit verd. Salzsäure, teils in dem durch Verbrennen bleibenden Rückstande bestimmt. Hierbei ergaben sich für die meisten basischen Mineralstoffe nur geringe Differenzen, die leicht verständlich sind, da diese sich eben in keiner Erde in einem durchaus in HCl l. Zustande befinden, aber für die Phosphorsäure bemerkenswert waren. Hiernach ist der Phosphor und auch der Schwefel in den bei der Verwesung gebildeten organischen komplexen Verbb. innig gebunden und somit unfähig, das Pflanzenleben zu erhalten. Die guten Resultate, welche man durch Brennkultur erhält, rühren zum Teil mit daher, daſs der P dadurch in eine zugängliche Form übergeführt wird. (Zu vergleichen wären ähnliche Arbeiten von BERTHELOT und ANDRÉ **88**. 12. 184. 1368. 1370 der Ref.) (Meddelanden fran Kongl. Landbruks-Akademiens Experimentalfält 1889. No. 7; ChZ, **13**. Rep. 227. 17/8.) SACHSSE.

Th. Schlösing, *Über die Beziehungen des atmosphärischen Stickstoffs zum Ackerboden.* Wenn es nach den Arbeiten von HELLRIEGEL und WILFARTH wahrscheinlich ist, daſs die Fixierung von N durch gewisse wurzelbewohnende Mikroorganismen erfolgt, so läſst sich annehmen, daſs ähnliche Organismen auch im unbestan-

denen Boden ähnliche Funktionen haben, indem sie mit den toten organischen Bestandteilen etwa in ein ähnliches Verhältnis treten, wie mit den einzelnen Leguminosewurzeln. Freilich hat Vf. bis jetzt bei dem Arbeiten mit sieben verschiedenen Erden eine solche Wirkung nicht entdecken können, aber es wäre ja möglich, dafs die fraglichen Mikroorganismen nur bestimmte Boden bewohnten und gerade in den untersuchten nicht vorhanden waren. Es schien daher von Wichtigkeit, in dieser Beziehung noch Leguminosenböden zu untersuchen, die Vf. sich von verschiedenen Seiten verschaffte. In denselben wurde der Ammoniak-, Salpetersäure- u. organische Stickstoff bestimmt, wie die folgende Tabelle für 100 g trockene Erde im mg angiebt:

N als:	Ammoniak		Salpetersäure		Organ. Verb.		Total	
21. Juli 1888	0,39		0,18		111,86		112,42	
24. Mai 1889	0,24	— 0,15	1,87	+ 1,69	110,02	— 1,84	112,13	+ 0,29
21. Aug. 1888	0,42		0,29		97,87		98,58	
1. Juli 1889	0,19	— 0,23	1,88	+ 1,59	97,18	— 0,69	99,25	+ 0,67
21. Aug. 1888	0,44		1,31		99,23		100,88	
1. Juli 1889	0,09	— 0,25	3,16	+ 1,85	97,19	— 2,04	100,44	— 0,44
21. Aug. 1888	0,24		0,74		97,99		98,97	
2. Juli 1889	0,15	— 0,09	2,18	+ 1,74	94,74	— 3,25	97,37	— 1,60
18. Aug. 1888	0,36		0,13		107,14		107,63	
24. Juni 1889	0,15	— 0,21	2,24	+ 2,11	104,84	— 2,30	107,23	— 0,40
18. Aug. 1888	0,26		0,13		78,69		79,08	
25. Juli 1889	0,15	— 0,11	1,23	+ 1,10	78,31	— 0,38	79,69	+ 0,61
14. Aug. 1888	0,20		?		?		38,53	
19. Juli 1889	0,15	— 0,05	1,09	?	36,90	?	38,14	— 0,39
14. Aug. 1888	0,18		0,21		34,19		34,58	
19. Juli 1889	0,14	— 0,04	0,77	+ 0,56	32,92	— 1,27	33,83	— 0,75

Die Resultate sind somit den früheren des Vf.'s ganz ähnlich. Während der 10—11 Monate dauernden Aufbewahrung haben die Leguminoseböden kleine Schwankungen in Bezug auf ihren N-Gehalt erfahren, aber die Veränderung des Gesamt-N-Gehaltes liegt innerhalb der Versuchsfehler. Bestehen also wirklich, so schliefst Vf. seine Mitteilung, Böden, welche gasförmigen N fixieren, so bilden diese eine Ausnahme, und die Landwirte thun wohl, auf solche nicht zu zählen. (Cr. **109**. 210 bis 213. [5/8.*].) SACHSSE.

Analytische Chemie.

C. A. Crampton, *Pipette zum Abmessen von Zuckersäften für die Polarisation.* Die Pipette ist in ihrem oberen Teile mit einer Graduierung versehen, von der jeder Teilstrich 0,5° BRIX entspricht. Die Pipette enthält je nach der Füllung 48,1 bis 51,1 ccm; nachdem man D. des Saftes in Graden BRIX festgestellt hat, füllt man die Pipette bis zu dem entsprechenden Teilstrich und hat dann 52,096 g. (JACh. **3**. I; ChN. **60**. 55—56.) BODLÄNDER.

G. Th. Gerlach, *Sammlung der spezifischen Gewichte von wässerigen Lösungen.* Von fremden Beobachtern teilt Vf. die Tabellen von FAVRE und VALSON mit, über D. der Lsgg. von verschiedenen Chloriden, Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Carbonaten, sowie die von KOHLRAUSCH betreffend Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Cyanide, Nitrate, Chlorate, Sulfate u. a. Die eigenen Beobachtungen des Vf. beziehen sich auf Mangansalze, Alaune und die Komponenten der letzteren. Aus den Beobachtungen folgert Vf., dafs das Krystallwasser der Salze in den Lsgg. immer dasselbe Volum einnimmt, wie ein gleiches Gew. Lösungswasser, weil eine Lsg. aus

der z. B. das Mangansulfat je nach den Umständen als wasserfreies Salz, und als solches mit 4,5 und 7 W. auskrystallisieren kann, immer das gleiche D. hat, während in den festen verschiedenen Hydraten eines Salzes das Krystallwasser je nach dem Wassergehalt ein verschiedenes Volum einnimmt, und zwar ein um so gröfseres, je kleiner die molekulare Menge des Krystallwassers ist; so nehmen im $K_2CO_3 + 2H_2O$ die beiden Moleküle W. das Volum 24,917 ein, während im $K_2CO_3 + 4H_2O$ die 4 W. nur das Volum 44,898 einnehmen. Dieses verschiedene Verhalten des Krystallwassers in den festen Salzen und in deren Lagg. weist darauf hin, dafs in den Lagg. die Salzmoleküle als gel. wasserfreie Salzmoleküle anzunehmen sind. Gegen diese Ansicht scheint allerdings der Umstand zu sprechen, dafs die entwässerten Salze sich mit grofser Erhitzung in W. l.; aber andererseits spricht die Wärmebindung beim Lösen krystallwasserhaltiger Salze dafür, dafs hierbei das Krystallwasser in Lösungswasser übergeht. Gegen die Annahme, dafs das Salzmolekül mit dem Krystallwasser erst im Moment des Krystallisierens zusammentritt, spricht freilich auch die Thatsache, dafs die Kurve der K. von Salzlagg. bei zunehmender Konzentration ihren Charakter an dem Punkte ändert, wo das geschm. Krystallwasser haltende Salz einen Teil seines Krystallwassers zu verlieren beginnt; es ist aber möglich, dafs bei höheren Temperaturen und Konzentrationen andere Verhältnisse obwalten als bei gewöhnlicher Temperatur und in verd. Lagg. Was die Frage angeht, ob die Doppelsalze als solche in ihren Lagg. bestehen, oder ob die Verb. der beiden Salze erst im Moment der Krystallisation vor sich geht, so hatte KREMER als Beweis der letzteren Annahme angeführt, dafs beim Vermischen von Lagg. der Bestandteile eines Doppelsalzes eine Volumänderung nicht beobachtet wird, während sonst chemische Verbb. von Änderungen des Volums begleitet sind. Abgesehen aber davon, dafs einzelne chemische Bindungen von aufserordentlicher Energie, wie die von K_2O und Na_2O mit H_2O ohne Volumänderung vor sich gehen, sprechen für die Existenz der Doppelsalze in ihren Lagg. die ganz geänderten Löslichkeitsverhältnisse der Doppelsalze gegen die der Komponenten; so lösen 100 ccm W. 70 Mol. Kaliumtartrat, 25 Mol. Natriumtartrat, aber nur $12^1/_2$ Mol. des Seignettesalzes. In ähnlicher Weise wird die Löslichkeit des Kaliumsulfates durch die Ggw. von Aluminiumsulfat und der violetten Modifikation des Chromsulfates herabgedrückt, während sie durch Ferrisulfat und das grüne Chromsulfat beträchtlich erhöht wird. Da hierbei eine Umsetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft ausgeschlossen ist, so mufs man die Ggw. der fertig gebildeten Doppelsalze in den Lagg. annehmen. Gegen die Verss. von RÜDORFF (**88**. 240. 1147 und 1522) durch Unters. der Diffusionsverhältnisse festzustellen, ob ein Doppelsalz als solches gel. ist oder nicht, ist einzuwenden, dafs durch Einführung der Membran ein fremdes Moment in die Unters. geschoben ist, und dafs dieselbe eine Zers. der gel. Doppelsalze bewirkt. Vergleicht man die analog zusammengesetzten Salze der Glieder einer Triade, so zeigt sich, dafs die Differenzen der Molekularvolume der Salze in Lagg. bei gleicher Menge Lösungswasser gleich den Differenzen der Molekulargewichte der gel. Salze sind. Die Gröfse des Molekularvolums eines Körpers in wss. Lag. nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Ist derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. in W. und in A. löslich, so ist die Kontraktion, die der Körper bei seiner Auflösung herbeiführt, für W. nicht genau dieselbe, wie für A.: indes sind die Kontraktionen nicht sehr auffallend verschieden und können nahezu als gleich angesehen werden. Man kann also das Volum und D. der Lag. eines Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel annähernd berechnen, wenn D. der Lag. dieses Körpers in einem anderen indifferenten Lösungsmittel bekannt ist. (ZA. **28**. 466—528. Köln.) BODLÄNDER.

Otto Förster, *Reinigung des Lackmusfarbstoffes*. Man extrahiert das Lackmus mit A., digeriert mit W., filtriert und dampft ein; den Rückstand l. man in W., filtriert und fällt das Filtrat mit Eisessig enthaltendem A. Der Nd. wird filtriert,

mit A. gewaschen, nochmals in W. gel., filtriert und wieder mit A. gefällt. Der Nd. wird gewaschen, getrocknet, in W. gel. und die Lsg. filtriert. Aus dem Filtrate fällt man den zur Verwendung fertigen Farbstoff durch schwach ammoniakalischen A. (ZA. **28**. 428.) BODLÄNDER.

Clemens Gehrenbeck, *Über eine Methode, Wasserstoff u. Stickstoff gleichzeitig zu bestimmen.* Wird zur Bestimmung des Kohlenstoffes in organischer Substanz MESSINGER's Methode — Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 — angewandt, **88**, so erhält man keine H-Bestimmung. Diese läfst sich mit der N-Bestimmung verbinden, wenn man zwischen die beiderseits offene Verbrennungsröhre u. das Eudiometer ein Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohr einschaltet. Das hintere Ende der Verbrennungsröhre wird durch einen Zweiweghahn zunächst mit einem Kohlensäureapparat verbunden, der Apparat mit gut getrockneter CO_2 gefüllt und der N wie gewöhnlich bestimmt. Ist aller N ausgetrieben, wird das Eudiometer entfernt und durch den Zweiwegehahn erst Sauerstoff, dann Luft eingelassen und derart der Wasserstoff wie gewöhnlich bestimmt. Folgende Belege sind gegeben.

	N		H	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Harnstoff	46,66	46.76,46.58	6,66	6.84,6.71
Acetanilid	10,37	10.57,10.55	6,67	6.84,6.58
p-Nitrozimmtaldehyd .	7,91	8.22, 8.16	3,95	4.23,3.85
m-Nitrobenzoësäure . .	8,37	8.50, 8.49	2,99	3.33,2.82
Brom-m-dinitrobenzol .	11,34	11.42,11.18	1,22	1.53,1.23
Verb. $C_{36}H_{32}N_2ClO$ . .	9,60	9.03, 9.31	7,31	6.70,7.15

Für die letzte Verb., Chlorderivat eines Cocaïnnebenalkaloïdes, haben auch die sonstigen Methoden ein minus an H (7.21, 7.05, 7.22) und N (9.28, 9.22, 9.14) gegenüber dem berechneten ergeben. (B. **22**. 1694—96. 8/7. [26/6.] Aachen. Org. Labor. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

E. Reichardt, *Elementaranalyse flüchtiger Flüssigkeiten im Sauerstoffstrom.* Bei Verbrennung leicht flüchtiger Fll. im Sauerstoffstrom bedient sich Vf. zur Aufnahme derselben eines an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchens, welches zur Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt ist. Nach dem Abwägen kann man das Röhrchen nötigenfalls verkorken. Bei der Analyse wird das geöffnete Röhrchen in das Platinschiffchen gelegt, welches zur Vermeidung des Anschmelzens am Boden etwas Kupferoxyd enthält, und dann wie gewöhnlich verbrannt. Auf diese Weise wurden namentlich äth. Öle mit bestem Erfolge verbrannt. Bei schwer flüchtigen Fll., welche nicht oder nur wenig W. anziehen, kann man die Fl. auf Kupferoxyd tröpfeln, welches sich im Platinschiffchen befindet und hierbei das Gewicht der zu verbrennenden Substanz durch Zurückwägen feststellen. (Ar. **227**. 640—41. [31/7.] Jena.) WACHTER.

A. Gawalowski, *Beitrag zu Trinkwasseranalysen.* Für die Probeentnahme empfiehlt Vf. folgendes Verfahren. Man nimmt früh 4—5 Uhr, bevor noch Bedarfwasser geschöpft wird, eine Probe von $^1/_2$—$^3/_4$ l, notiert Zeit, Luft- und Wassertemperatur und verwahrt die Probe in einer mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vorher gründlichst gereinigten, dann zuerst mit dest. W., nachher mit dem betr. Brunnenwasser selbst wiederholt ausgespülten, zuletzt damit voll gepumpten und hiervon wieder entleerten Flasche an einem kühlen dunklen Orte. Nebst dieser Probe des über Nacht stagnierten Brunnenwassers ist noch unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmafsregeln um 11—1 Uhr Mittags und um 6—7 Uhr Abends eine gleich grofse Probe in derselben Weise zu entnehmen. Vf. teilt die Analysen zweier Brunnenwasser I u. II, Kesselbrunnen, von denen der eine 18 m, der andere 11 m tief war, und eines drittens Brunnens (III), der durch die Abgänge einer Färbere verunreinigt war, mit.

Die Wässer enthielten in einem Hektoliter Gramme:

	I	II	III
Rückstand	117,600	40,00	92,00
Organische Stoffe	0,80	4,00	5,00
H_2SO_4	13,28	0,773	29,356
Chlor	12,425	2,627	4,970
Gebundene CO_2	8,860	6,820	8,800
CaO	30,016	6,25	27,44
MgO	4,820	2,97	—
HNO_3	8,40	0	4,70
NH_3	0	0	gering
N_2O_5	0	0	viel
Härte	36,77	10,4	27,44 D. Gr.

Das W. I dürfte nur infolge des Ausmauerungsmateriales des Brunnenschachtes vorübergehend den hohen Gehalt an H_2SO_4, Cl, CaO u. Rückstand aufgewiesen haben, und jedenfalls bei längerem Gebrauche den REICHARDT'schen Normalzahlen nahe kommen. II ist als ein gutes, u. bis auf den Gehalt an organischen Stoffen u. Chlor, welcher durch Kultursickerwasser veranlaßt ist, als geradezu ausgezeichnetes W. vom Vf. bezeichnet worden. III ist durch Infiltrationen von Fabriksabgängen und infolge schadhaften Pumpwerkes momentan stark verunreinigt. (ZNH. **3**. 146—48. Juli. [Mai.] Brünn.) PROSKAUER.

A. Steyerthal, *Zur mikrochemischen Reaktion des normalen menschlichen Fettgewebes.* Nach UTHOFF nimmt längere Zeit in MÜLLER'scher Fl. gehärtetes Fett mit Jodlsg., resp. Methylviolett eine tiefbraune, resp. intensiv blaue Färbung, wie die amyloiden Substanzen, an. Vf. findet bei seinen Nachprüfungen, daß mehrere Tage bis etwa acht Wochen lang gehärtetes Fett diese Veränderung noch nicht zeigt, sondern erst nach mehreren Monaten (5—6), und daß die Jodlsg. bei letzteren Präparaten nur eine Braunfärbung, häufig mit einem Stich ins Grünliche, bewirkt, die bei Zusatz von H_2SO_4 mehr ins Goldbraune übergeht und daher mit der Rk. amyloider Substanzen nicht ähnlich ist. Dagegen bewirkt Methylviolett eine (bei frischen Präparaten durchaus ausbleibende) intensive Blaufärbung, ebenso gelingt es, mit basischen Anilinfarben (besonders Methylenblau und Bismarckbraun) intensive, mit sauren Farben (Safranin, Eosin) meist deutliche, mit Orceïn und Hämatoxylin nur blasse und undeutliche Färbungen der so gehärteten Fettzellen zu erzielen. Es bringt also die MÜLLER'sche Fl. bei monatelanger Einw. Veränderungen an den Fettzellen hervor, die denjenigen an den übrigen Geweben der Bindesubstanzreihe vollkommen analog sind. Dieses differente Verhalten gegenüber dem frischen, nicht färbbaren Fette kann durch (schon eintägige Einw. von A. wieder aufgehoben werden. (Diss. Berlin; Cm. **27**. 548—49. 27/7.) PROSKAUER.

L. Reuter, *Sublimateosinlösungen.* Eosin ist für Sublimatlsgg. ein sehr ungeeignetes Färbemittel. 5%ige $HgCl_2$-Lsg. mit 0,025% Eosin, wie sie in Kliniken häufig zur Herstellung von verd. Lsgg. vorrätig gehalten werden, zers. sich am Tageslichte schon nach mehreren Stunden unter Abscheidung eines rotgelben Nd. und Verminderung der Fluorescenz. Der Nd. enthält eine Merkuroverb.; ebenso verhalten sich verdünntere Lsgg. Zur Färbung eines so umsetzungsfähigen Salzes, wie das Sublimat ist, sollte man saure Farbstoffe (Sulfosäuren) anwenden, resp. gelbe Farbstoffe nehmen, die an und für sich die chemisch wirksamen Lichtstrahlen von der Lsg. zurückhalten. (PZtg. **34**. 459—60. 27/7.) PROSKAUER.

Henry E. Roscoe und **Josef Lund**, *Schützenberger's Methode zur Bestimmung des im W. gelösten Sauerstoffes.* Bei Anwendung der SCHÜTZENBERGER'schen Methode kann man mit demselben W. Resultate erhalten, die von 0,53—7,56 schwanken.

Die wechselnden Ergebnisse werden durch das Entweichen von gel. Sauerstoff in die über dem W. befindliche Wasserstoffatmosphäre bewirkt. Daraus erklärt es sich, weshalb Schützenberger und Ramsay und Williams fanden, daſs die Sauerstoffbestimmung weit gröſsere Werte giebt, als gewöhnlich, wenn eine groſse Menge Indigweiſs zugegen ist. In diesem Falle wird eben der gel. Sauerstoff sofort angegriffen und kann nicht entweichen. Um den aus der Diffusion entspringenden Fehler zu vermeiden, schlagen Vff. vor, das zu untersuchende W. in eine Fl., welche einen gemessenen Überschuſs von Hyposulfit und etwas Indigweiſs als Indikator enthält, unterhalb der Oberfläche einflieſsen zu lassen. Es wird dann der gel. Sauerstoff sofort verbraucht und kann nicht durch Diffusion entweichen. Ggw. von freier Säure oder Alkali stört die Rk. sehr. (LChS. [20/6.*]; JCh. **55**. 552—76; ChN. **60**. 59—60.)
Bodländer.

E. Sorel, *Studien über die Fabrikation der Schwefelsäure.* Über die höchst wichtigen Unterss. des Vfs. ist schon nach dem von Lunge gegebenen Auszuge (**89**. II. 103—107) referiert worden. Vf. faſst selbst seine Resultate in folgende Sätze zusammen: Die aufeinander folgenden Oxydationen und Reduktionen der nitrosen Prodd., welche die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure bewirken, haben Veränderungen in der Hydratation der im Gasstrome suspendierten Schwefelsäure zur Ursache. Diese Schwankungen in der Hydratation sind in den gewöhnlichen Apparaten durch Schwankungen der Temperatur bedingt und stehen in unmittelbarer Beziehung zu diesen. Man kann die Wirksamkeit der Apparate zur Darst. der Schwefelsäure verbessern, indem man an bestimmten Punkten die Konzentration der in Berührung mit dem Gase befindlichen Säure künstlich erhöht und an benachbarten Punkten die Säure denitriert, so daſs man den Austausch der Sauerstoffverbb. des Stickstoffes zwischen benachbarten Punkten beschleunigt. Dies würde bei industrieller Anwendung ermöglichen, daſs die ersten Einrichtungskosten und der von dem Werke eingenommene Raum verringert werden, und würde gleichzeitig den Betrieb regelmäſsiger gestalten. (Mulh. 1889. 240—93.) Bodländer.

R. v. Jaksch, *Zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte.* Vf. hat die von Sjöqvist (**88**. 1495) angegebene Methode dahin modifiziert, daſs er das Chlorbarium, welches beim Eindampfen und Glühen des Magensaftes mit Barytwasser aus der freien HCl entsteht, nicht titrimetrisch, sondern gewichtsanalytisch als $BaSO_4$ bestimmt. Versuche, die mit künstlichen Gemischen aus kochsalzhaltigem Pepton, freier Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure nebst freier HCl in wechselnden Verhältnissen zur Bestimmung der freien HCl nach dieser Methode angestellt wurden, ergaben, daſs noch Mengen von 3 mg genügend genau wiedergefunden wurden. Es ist aber nötig, daſs alle Operationen in einem von HCl-Dämpfen möglichst freien Raume ausgeführt werden, daſs ein zu groſser Überschuſs von Baryt vermieden wird, und daſs das Eindampfen und Verbrennen nicht in der Muffel erfolgt, weil sonst eine zu groſse Menge HCl-haltiger Laboratoriumsluft über die Schale streicht, die die Menge der HCl erhöhen würde. (MCh. **10**. 464—66. Graz.) Bodl.

Kupferschläger, *Nachweis von freiem Chlor in der Salzsäure.* Die gewöhnlich angewandten Mittel, Indigolsg., Jodkaliumstärkekleister etc. sind nicht ausreichend, weil auch andere Stoffe als Chlor auf diese verändernd einwirkend können, und Vf. schlägt daher ein Verfahren vor, welches sich auf die energische Einw. des Chlors auf Kupfer und Phosphor gründet. Reine rauchende Salzsäure wurde mit etwas W. verd. und dazu unter Abschluſs der Luft Cu gesetzt. Es erfolgte nichts weiter, da die HCl unter diesen Umständen erst bei 200° angreift. Zusatz von etwas Chlorwasser bewirkte sofort Eintritt einer grünlichen Färbung, ohne daſs sich Gas entwickelt hätte. In der Fl. läſst sich dann durch H_2N und Ferrocyankalium Cu nachweisen. Bringt man in HCl, die freies Cl enthält, ein wenig Phosphor, so entsteht

nach längerem Stehen, schneller durch Erhitzen Phosphorsäure, die durch Ammoniummolybdat nachgewiesen werden kann. Die Rk. mit Cu ist indes vorzuziehen. (BPar. [3.] **2**. 134—36. 5/8.) SACHSSE.

E. Reichardt, *Quantitative Bestimmung von Jod durch Eisenchlorid und Verflüchtigung des Jods.* Vf. vereinfacht die DUFLOS'sche Jodbestimmung (FRESENIUS, 6. Aufl. Bd. I. p. 485), welche darauf beruht, daſs beim Erhitzen von Jodwasserstoffsäure oder einem Jodmetall mit Eisenchloridchloridlsg. nach der Gleichung: $Fe_2Cl_6 + 2HJ = Fe_2Cl_4 + 2HCl + J_2$ alles Jod ausgetrieben, letzteres in Jodkaliumlsg. aufgefangen und dann titriert wird, dadurch, daſs das freigewordene Jod direkt in einer bestimmten Menge unterschwefligsaurer Natriumlsg. aufgefangen und dann der Überschuſs der letzteren durch Titrieren bestimmt wird. Aus der Differenz läſst sich dann die Jodmenge berechnen. Der hierzu angewandte einfache Apparat besteht aus drei Kochflaschen. Die erste Flasche, in welcher das Jod durch überschüssiges Eisenchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, ist mit einem doppelt durchbohrten, paraffinierten, (Schutz gegen die Einw. der Joddämpfe) Korke versehen, durch dessen Bohrungen zwei Glasröhren gehen. Die eine in die Fl. eintauchende Röhre ist oben durch einen Quetschhahn verschlossen, welcher nach Beendigung der Rk. (Zeitdauer ca. ½ Stunde) geöffnet wird, um ein Zurücksteigen der Fl. zu verhindern und eventuell Luft durch den Apparat leiten zu können, was aber nicht notwendig ist. Die zweite Röhre führt das Jod mit den Wasserdämpfen in die zweite ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Korke versehene Flasche, in welcher das abgemessene Quantum unterschwefligsauren Natriums sich befindet. Da diese Röhre unter letztere Fl. taucht, und hier das Jod sofort mit der Salzlsg. in Rk. tritt, so kann der Kork der zweiten Flasche nicht mehr schädlich einwirken. Die dritte Flasche ist genau wie die zweite beschickt und wird nur zur Vorsicht gegen eventuellen Verlust von Jod angefügt. Diese Methode der Bestimmung von Jod bei Ggw. von Brom und Chlor in Form von Jodiden etc. ergab nach den Verss. höchst genaue Scheidung des Jods, (gef. 100—100,8% KJ), und muſs nur, wie erwähnt, entweder der erste Kork paraffiniert sein, oder ein Verschluſs mittels eingeschliffener Glasstöpsel angewendet werden. Zu bemerken ist noch, daſs die Vss. die freigewordene Jodmenge durch Titrieren des in der ersten Flasche gebildeten Eisenchlorürs mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, stets zu hohe %-Zahlen (103—104%) ergaben. (Ar. **227**. 642—45. 31/7. Jena.) WACHTER.

Friedrich Martinotti, *Über die Bestimmung des Stickstoffes nach der Kjeldahl'schen Methode.* Versuche über die Stickstoffbestimmungen in salpeterhaltigen und davon freien Düngemitteln führen Vf. zu dem Schlusse, daſs für die Bestimmung des organischen und NH_3-Stickstoffes bei Abwesenheit von Nitraten die KJELDAHL'sche Methode der WILL-VARRENTRAPP'schen vorzuziehen ist; bei Ggw. von Nitraten ist es aber unmöglich, durch Reduktion mit Zinkstaub den gesamten Stickstoff nach der KJELDAHL'schen Methode direkt zu bestimmen; vielmehr ist es in diesem Falle notwendig, vorher die Nitrate durch Erhitzen mit konz. HCl und Ferrochlorid zu zerstören und sie durch eine besondere Analyse zu bestimmen. Nach Entfernung des Nitratstickstoffes giebt die KJELDAHL'sche Methode genaue Resultate. (ZA. **28**. 415—21; Turin. Landw. Versuchsstation.) BODLÄNDER.

Otto Förster, *Zur Bestimmung des Salpetersäurestickstoffes nach der Kjeldahl'schen Methode.* Wenn man bei Anwendung der KJELDAHL'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten Phenolschwefelsäure als Reduktionsmittel anwendet, so erhält man immer etwas zu niedrige Zahlen, die davon herrühren, daſs ein kleiner Teil der HNO_3 nicht nitrierend auf das Phenol einwirkt. Diesen Rest kann man an das Phenol binden und dadurch in NH_3 überführen, wenn man, nachdem die Hauptreaktion mit Phenolschwefelsäure erfolgt ist, Natriumthiosulfat zu-

setzt; dadurch gelingt es, den gesamten Stickstoff in NH_3 überzuführen. Vf. nimmt an, dafs bei dem Zusammenwirken von HNO_3, H_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ nach der Gleichung

$$4HNO_3 + 4H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = 4\begin{matrix}NO_2\\HO\end{matrix}>SO_2 + 2NaHSO_4 + 3H_2O$$

die Nitrosulfosäure der Kammerkrystalle entsteht, welche ihre Nitrogruppe leicht an Phenol abgiebt. Der Zusatz des Thiosulfates darf nicht vor dem der Phenolsulfosäure erfolgen, weil sonst infolge der heftigen Rk. Verluste von Stickstoff eintreten können. Als Indikator beim Titrieren benutzt Vf. eine Lsg. von 9 g Lackmoid und 1 g Malachitgrün in 1 l A., von der 8—10 Tropfen zum Färben der Säure genügen. Durch den Zusatz des Malachitgrüns wird die ins Violette spielende blaue Farbe des Lackmoids in neutraler Lsg. reiner und der Umschlag schärfer. Die mit reinen Salpeterlösungen angestellten Kontrollversuche gaben Resultate, die erst in der zweiten Dezimale von den berechneten abwichen. (ZA. **28**. 422—27; agrikulturchemische Versuchsstat. Dohme.) Bodländer.

L. Blum, *Über die Fällung der Magnesia.* Wenn man die Magnesia statt mit Natriumphospat nach einem Vorschlage von Mohr mit Natriumammoniumphosphat fällt, so findet die Ausscheidung des Ammoniummagnesiumphosphates zwar sofort statt, der Nd. setzt sich aber sehr schlecht ab und kann noch nach vier Tagen selbst durch ein doppeltes Filter nicht klar abfiltriert werden. Die Fällung mit Natriumammoniumphosphat eignet sich deshalb zwar besser für den qualitativen Nachweis, für die quantitative Bestimmung bleibt aber die Fällung mit Natriumphosphat vorzuziehen. (ZA. **28**. 452—54; Esch an der Alzette.) Bodländer.

L. Blum, *Bestimmung des Kohlenstoffes in den Eisensorten des Handels.* Wenn man den Kohlenstoff des Eisens bestimmt, indem man den Rückstand, der bei Lsg. des Eisens in Kupferammoniumchlorid bleibt, mit Chromsäuregemisch oxydiert und die gebildete CO_2 in gewogener Kalilauge auffängt, können leicht Fehler entstehen, wenn die Chlorverbb. nicht genügend ausgewaschen werden. Koninck hatte (C. 765) vorgeschlagen, diese Fehlerquelle dadurch unschädlich zu machen, dafs man Silbersulfat zufügt und dadurch das Chlor bindet. Dieser Vorschlag beruht aber auf einem Irrtume, da, wie schon früher bekannt, und wie Vf. durch Verss. bestätigt, Chlorsilber durch h. konz. H_2SO_4 unter Entbindung von HCl zers. wird. (ZA. **2**. 450—52; Esch an der Alzette.) Bodländer.

Clemens Jones, *Silicium im Gufseisen und seine Bestimmung durch eine Methode der schnellen Verdampfung.* Bei der Darst. von Stahl oder von Gufseisen ist es häufig notwendig, den Siliciumgehalt des Eisens innerhalb weniger Minuten ermitteln zu können. Um eine schnelle Bestimmung zu ermöglichen, wird 1 g der Probe in einer Platinschale von 150 ccm Fassung in 50 ccm Nitroschwefelsäure gel., und die Schale wird durch eine von oben auf die Fl. gerichtete Gebläseflamme und eine von unten die Schale treffende gleichzeitig erhitzt. Man mufs die richtige Intensität und Entfernung beider Flammen von der Schale durch Verss. ermitteln, um schnelle Verdampfung zu bewirken und gleichzeitig durch den von oben die Fl. treffenden Luftstrom und die Hitze zu starkes Kochen der Lsg. zu verhindern: die obere Flamme mufs etwas stärker sein, als die untere. Man beendet das Eindampfen, wenn das Ferrisulfat zu einem noch nicht ganz wasserfreien Brei eingedampft ist, löst unter Erhitzung in h. W., filtriert und glüht. Weil etwas Eisenoxyd unl. wird, ist die erhaltene Menge SiO_2 etwas zu hoch; in einer Reihe von Kontrollverss. nach der genauen und nach der beschleunigten Methode fand sich bei der letzteren ein Plus von durchschnittlich 0,1% Silicium. Die Dauer einer Bestimmung ist 20 Minuten, wovon zehn auf das Filtrieren kommen. (JACh. **3**. Teil 2. April; ChN. **60**. 79—83.) Bodländer.

L. Padé, *Nachweis und Bestimmung des Natriumdicarbonats in der Milch.*

Dieses Salz wird sehr häufig zugesetzt, um das Gerinnen zu verzögern. Durch mehr als 100 Vers. mit reiner Milch hat sich Vf. überzeugt, dafs ein Tropfen Zehntelnormalschwefelsäure hinreichend ist, um die Asche von 10 ccm Milch sauer zu machen. Bestimmt man also die Alkalinität der l. Aschenbestandteile einer Milch, so kann man die Gegenwart des Dicarbonats nachweisen, indes nicht quantitativ bestimmen, denn man findet bei Vers. mit bekannten Zusätzen von Dicarbonat immer viel weniger als berechnet, weil bei dem Veraschen sich ungefähr zwei Drittel desselben mit dem Calciumphosphat der Milch zu Natriumphosphat und Calciumcarbonat umsetzen. Man mufs also noch die l. Phosphorsäure bestimmen und verfährt folgendermafsen. Man äschert 25 ccm Milch ein und bestimmt die Alkalinität der Asche mit Hilfe titrierter Schwefelsäure. Aus dem Resultat berechnet man das nicht in Na-Phosphat umgewandelte Dicarbonat. In dieser neutralen Lsg. bestimmt man nun nach Zusatz von essigsaurem Natron die Phosphorsäure durch Titrieren mit Uran. Nach der Gleichung: $4(CO_3NaH) + (PO_4)_2Ca_3 = 2PO_4Na_2H + 3CO_3Ca + CO_2 + H_2O$ kann man aus der gefundenen Phosphorsäure das Natriumdicarbonat berechnen. (Cr. **109**. 154—56. [22/7*.].) SACHSSE.

O. Knublauch, *Über Ferrocyanbestimmung in gebrauchter Reinigungsmasse* (**89**. II. 211). In gewissen Fällen bleibt das Filtrat vom Kupferniederschlage mit Eisenlsg. auch bei gröfserem Zusatz lange grün bis grüngelb, und der Übergang in bräunlich oder farblos tritt nicht ein. Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs entweder dann gewisse in der Lsg. vorhandene Verbb. die Fällung durch $CuSO_4$ verhindern, oder dafs das Ferrocyan in geringen Mengen durch die Fällungen erst aus anderen Verbb. abgeschieden wird. Das Filtrat vom Kupferniederschlage kann dann durch Eingiefsen in heifse Eisenchloridlsg. gefällt und das zersetzte Blau titriert werden. Es ist in diesem Falle etwas mehr Kupferlsg. zuzugeben, als ein Vers. durch Tupftiter ergiebt. Bezüglich der interessanten Details, welche sich nicht zur Wiedergabe im Auszuge eignen, sei ausdrücklich auf das Original verwiesen. (Gas. **32**. 493—500. Gaswerke Köln.) FRIEDHEIM.

L. Blum, *Eine Fehlerquelle bei der Trennung geringer Manganmengen von viel Kalk durch Schwefelammonium.* Läfst man bei Luftzutritt eine konz., mit gelbem Schwefelammonium versetzte Lsg. von Chlorcalcium einige Zeit stehen, so scheidet sich ein Nd. von Calciumthiosulfat aus. Diese Bild. von Calciumthiosulfat kann zu Fehlern Veranlassung geben, wenn man nach den von FRESENIUS gegebenen Vorschriften wenig Mangan aus einer viel Kalk enthaltenden Lsg. durch Schwefelammonium fällt und 24—48 Stdn. stehen läfst, ehe man filtriert. Es ist in solchen Fällen besser, nach FINKENER's Vorschlag den Schwefelmanganniederschlag nach gutem Aufkochen und nochmaligem Zusatze von Schwefelammonium gleich abzufiltrieren. (ZAng. **28**. 454; Esch an der Alzette.) BODLÄNDER.

O. Kleinstück, *Über die Untersuchung von Zinn-Blei-Legierungen durch Bestimmung des spez. Gewichts.* Vf. führte zur Beantwortung der Frage, ob man durch Bestimmung des D. Gehaltsbestimmungen der Zinnbleilegierungen ausführen könne, an neun im Prozentgehalt verschiedenen Legierungen Unterss. aus, und zwar wurde zunächst der Gehalt an Blei und Zinn auf dem gewöhnlichen Wege festgestellt und hierauf spez. Gewichtsbestimmungen ausgeführt. Als Piknometer diente ein Glascylinder von 14,5 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser im Lichten, welcher durch eine geschliffene Glasplatte genau geschlossen werden kann. Unter der Annahme, dafs die wirklichen D. der fraglichen Legierungen mit den berechneten übereinstimmen, d. h. dafs die Legierung ohne Volumveränderung vor sich geht, mufs das Gewicht einer 100 g schweren Legierung im W. mit jeder Zunahme von 1% Blei rund um 0,05 g zunehmen, da 1 g Zinn den Raum von $\frac{1}{7{,}291}$ ccm und 1 g

Blei = $\frac{1}{11,37}$ ccm einnehmen, und daher sich das Volum der 100 g schw… Legierung bei Hinwegnahme von 1 g Zinn und Zugabe von 1 g Blei um $\frac{1}{7,291}$ $\frac{1}{11,37}$ ccm = 0,0492 ccm verringert. Es wurden auch Bestimmungen des D. … der hydrostatischen Wage ausgeführt und im allgemeinen gefunden, dafs sehr b… trächtliche Abweichungen der berechneten und der gefundenen Zuss. nicht v… kommen. Der Zinngehalt wurde meistens zu hoch berechnet (Differenz 0,1—1,6 … jedoch müssen die D. noch durch zahlreichere Bestimmungen genau ermittelt werd… um sie auf ihre Unveränderlichkeit zu prüfen, und sie dann als sichere Grundla… für Gehaltsbestimmungen zu benützen. Die Fehler bei Bestimmung des D. lie… wesentlich an der Empfindlichkeit der Wage, weshalb gröfsere Gewichtsmengen z… zuwenden sind. Zu erwähnen ist noch, dafs die gefundenen und berechneten Zah… und Resultate in mehreren Tabellen zusammengestellt sind. (Ar. **227**. 628— … [31/7.] Zwätzen b. Jena.) WACHTER.

Adolphe Carnot, *Neues Verfahren zur maſsanalytischen Bestimmung von Silb… Quecksilber und Thallium mittels Jodkalium.* Die Methode gründet sich auf die U… löslichkeit von AgJ und HgJ_2 in salpetersaurer Lsg. Man läfst die KJ-Lsg. so la… in die saure Lsg. fliefsen, bis die als Indikator dienende Stärke blau gefärbt wi… Am besten wendet man Salpetersäure an, die längere Zeit am Lichte gestanden h… und etwas salpetrige Säure enthält. Der bis auf 100 oder 150 ccm verd. $HgCl_2$-L… setzt man 10 ccm Salpetersäure und etwas klaren Stärkekleister zu und läfst da… aus einer Bürette die KJ-Lsg. (16,61 g pro Liter) zufliefsen, indem man fortwähr… umrührt. Jeder Tropfen erzeugt zuerst einen gelben Nd., der sich beim Umrüh… wieder auflöst, dann wird der Nd. rot. Im Augenblicke, wo alles Hg in Jodid u… gewandelt ist, färbt sich die Stärke blau. Kennt man annähernd schon die Menge … Hg in der Lsg., so setzt man die zur Ausfällung nötige KJ-Lsg. fast vollständig z… fügt dann erst die Salpetersäure und den Kleister bei und vollendet die Rk. D… Methode versagt bei Ggw. von freier Salzsäure und gröfseren Mengen alkal. Chlorid… Zur *Bestimmung des Silbers* verschafft man sich erst durch einen Vorversuch un… fähre Einsicht über die Zus. Man bringt dann die Lsg. auf 100 ccm und setzt … berechnete Menge KJ-Lsg. hinzu. Durch lebhaftes Umschütteln vereinigt man da… Nd., dekantiert die Fl. und etwas Waschwasser und fügt etwas Stärkelsg., sow… 10 ccm Salpetersäure hinzu. Wird dadurch die Fl. schon blau, so entfärbt man sie … genau durch eine Lsg. von Silbernitrat (1,7 g im Liter), färbt sie sich nicht blau, so … setzt man die KJ-Lsg. bis zur Blaufärbung zu und läfst dann wieder die Silbernitrat… lösung bis zum Verschwinden der blauen Färbung zulaufen. *Thallium* kann nach … derselben Methode bestimmt werden, aber mit etwas geringerer Genauigkeit, weil das … Thalliumjodid etwas weniger unl. ist. (Cr. **109**. 177—79. [29/7.].) SACHSSE.

Alfred Ziegler, *Wolframbestimmung in metallischem Wolfram.* Von J. PRECSSER … ist neulich (**89**. I. 620) ein Verfahren angegeben worden, welches die Bestimmung … des Wolframs sehr abkürzt. Nach demselben wird das gebeutelte Metall an der … Luft geröstet und nachher mit Königswasser und HCl etc. behandelt. Das Rösten … dauert aber immerhin einige Stunden und kann im Platintiegel nicht wohl ausge… führt werden, weil Wolfram das Platin angreift. Auch auf Porzellan läfst das Wolfra… festsitzende, die Genauigkeit beeinträchtigende Flecke zurück. Es ist indes dem V… gelungen, in etwa $^3/_4$ Stdn. das Rösten des Metalles wie folgt zu Ende zu führen. … Man trägt zu diesem Zwecke $^1/_2$ g des fein zerriebenen Wolframs in im Platintiegel … befindliches Ammonnitrat ein (welches vorher durch Schmelzen entwässert sein mufs) … und erhitzt, bis alles verdampft ist. Man hat dann im Tiegel das oberflächlich oxy… dierte Metall, welches sich, ohne den Tiegel oder das Resultat zu gefährden, bei …

voller Bunsenflamme und unter vorsichtigem Rühren mit einem starken Platindraht in kurzer Zeit vollständig oxydieren läfst. (ChZ. **13**. 1060. 14/8.) SACHSSE.

M. Goeldner, *Eine Farbenreaktion des Cocainum muriaticum.* Übergiefst man Resorcin (0,01 g) mit 6—7 Tropfen konz. H_2SO_4 und fügt 0,02 g Cocainum mur. hinzu, so vollzieht sich eine ziemlich heftige Rk., und alsbald färbt sich die Fl. intensiv kornblumenblau. Durch einen Tropfen Natronlauge geht letztere Färbung in Hellrosa über. Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin u. a. Alkaloide gaben mit der Resorcinschwefelsäure keine Farbenreaktion. (PZtg. **34**. 471. 3/8. Berlin. Krankenhaus Moabit.) PROSKAUER.

T. Leone, *Sehr einfache Methode zur Entdeckung von Baumwollsamenöl in Fetten und im Olivenöl.* Vf. hebt hervor, dafs in Italien vielfach das *Schweineschmalz* künstlich nachgeahmt werde, und zwar aus anderen Tierfetten und Cottonöl, welches letztere dem Gemische den Geruch, den Geschmack und die Schmelzbarkeit des Schweinefetts erteilt. Von 100 im Monat Mai im städtischen Labor. zu Palermo untersuchten Mustern Schweinefett wurden über 75 als in dieser Weise verfälscht erklärt.

Zur Auffindung des Cottonöls dient eine alkoh. Lsg. von $AgNO_3$. Man erhitzt einige Kubikzentimenter des Fettes mit einigen Kubikzentimetern der Ag-Lsg. und erhitzt 5—6 Minuten im Wasserbade. Ist Cottonöl zugegen, so bildet sich an der Grenze der beiden Fll. ein braungelber Ring. 5% Cottonöl lassen sich so im Schweinefett noch deutlich nachweisen. Die alkoh. Ag-Lsg. enthält 1% $AgNO_3$ und 0,5% HNO_3.

Diese Ag-Lsg. dient auch zum Nachweise des Cottonöls im Olivenöle. In diesem Falle wird 10—12 Minuten erhitzt. 5% Cottonöl können so entdeckt werden. Reines Olivenöl giebt keine Rk. oder höchstens einen weifslichen Ring, der bei längerem Erhitzen die grünliche Farbe des Olivenöls annimmt. (Gz. **19**. 355—57. 30/6. [Mai.] Palermo.) BORNTRÄGER.

Fowler, *Methode zur Bestimmung des Harnstoffes.* Man vermischt 1 Volum Harn, dessen D. genau ermittelt ist, mit 7 Volumen einer Natriumhypochloritlsg. von ebenfalls bekanntem D., läfst 2—3 Stdn. stehen und prüft D. der Mischung, in der nunmehr der Harnstoff zerstört ist. Dieses D. wird von dem berechneten abgezogen und die Differenz, mit 770 multipliziert, ergiebt den Prozentgehalt an Harnstoff, z. B.:

1 Volum Harnstoff von	D. 1,020	= 1,020
7 Volume Hypochloritlsg. von	„ 1,025	= 7,175
geben 8 Volume Mischung von D.	$\frac{8,195}{8}$	= 1,024
D. der Mischung nach 3 Stdn.		= 1,022
	Differenz	= 0,002 × 770
		= 1,54% Harnstoff.

(PZtg. **34**. 490.) BODLÄNDER.

E. Salkowski, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Die Abhandlung ist mehr historischen Inhaltes und für ein kurzes Referat ungeeignet. Vf. bespricht seine Methode zur Harnsäurebestimmung und zeigt namentlich, dafs manche Schwierigkeiten derselben, resp. scheinbare Vereinfachungen und Verbesserungen, die im Laufe der Zeit von anderen Forschern betont oder aufgestellt worden sind, bereits von ihm in seinen früheren Arbeiten erkannt oder als unmöglich nachgewiesen worden sind. (Z. **14**. 31—51. 29/7.) SACHSSE.

O. Schweissinger, *Harnanalyse in der Praxis.* Jeder trübe Harn ist zu filtrieren. Zunächst ist die Prüfung auf Eiweifs auszuführen, da dieses für die Zuckerreaktion ab-

geschieden werden muſs. Die einfachste und sicherste Eiweiſsprobe ist die Kochprobe, wozu der Harn stets schwach mit Essigsäure angesäuert werden muſs. Soll das Kochen vermieden werden, so bedient man sich der Schichtprobe mit Salpetersäure; diese ist vielleicht die schärfste. Dieser folgt dann die Rk. mit Essigsäure und Ferrocyankalium. Der klare Harn wird zu diesem Behufe reichlich mit Essigsäure versetzt, und darauf 5—10 Tropfen einer Ferrocyankaliumlsg. (1 : 10) zugefügt. Alle anderen Rkk. sind weniger scharf oder unsicher, nur das GEISSLER'sche Reagenspapier und die STÜTZ'schen Reagenskapseln dürfen noch in denjenigen Fällen zur Verwendung kommen, wo eine vorläufige Unters. am Krankenbette geboten scheint. Unter den quantitativen Methoden ist die gewichtsanalytische die bewährteste. Der ESBACH'sche Apparat liefert für die Praxis genügend genaue und wenig höhere Resultate, als die gewichtsanalytische Methode. Bei kleineren Eiweiſsmengen (als 0,1%) wird der Apparat ungenau, bei gröſserem Gehalte (0,7%) verdünnt man ihn besser mit einem gleichen Vol. W. Als qual. Reagens ist die Pikrinsäurecitronensäurelsg. sehr unsicher, weshalb also das ESBACH'sche Albuminimeter nur da Anwendung finden darf, wo der Nachweis von Eiweiſs, und zwar in nicht zu kleinen Mengen, schon sicher geliefert ist. Mucin giebt mit Essigsäure in der Kälte eine Trübung, die bei Zusatz von HNO_3 verschwindet, Propepton mit HNO_3 einen Nd., der sich beim Erwärmen l., beim Erkalten wieder ausscheidet. Die Biuretreaktion auf Pepton ist bei groſsen Mengen des letzteren sicher, unsicher bei Spuren. Daher soll man auch hier die Schichtreaktion ausführen. Bei Anwendung von 5 ccm Harn erscheint die rotviolette Zone noch, wenn 0,025% Pepton vorhanden sind. Die Phosphormolybdänsäuremethode ist für die Praxis umständlich.

Die FEHLING'sche Zuckerprobe ist sicher bei Harnen mit reichlichem Zuckergehalt und mit geringem Gehalt an Harnsäure und Kreatin, unsicher bei niedrigem Zuckergehalt. Nur eine schnelle Ausscheidung von Kupferoxydul deutet auf Zucker; auf Entfärbung und Gelbfärbung allein, sowie auf die spätere Ausscheidung beim Stehen ist nichts zu geben. Noch mehr Schwierigkeiten hat man bei der quant. Titrierung mit FEHLING'scher Lsg. Beachtung für qualitative Zwecke verdient die ALMÉN'sche Verbesserung der BÖTTGER'schen Probe (4 g Seignettesalz in 100 g Kalilauge (D. 1,33) und etwa 2 g Wismutsubnitrat); die KNAPP'sche Lsg. (10 g $HgCy_2$, 30 gNaHO auf 1 l) ist zu einer vorläufigen quant. Orientierung sehr brauchbar u. auch für die Titrierung der meisten Harne, welche mit FEHLING'scher Lsg. umschlagen. Die MOLISCH'sche α-Naphtolprobe giebt auch mit Harnen eine Rk., welche keinen pathologischen Zucker enthalten. Die Prüfung durch Polarisation ist im Vergleiche zur titrimetrischen Bestimmung und zur Bestimmung durch Gärung eine wenig genaue und giebt geringere Werte als diese (0,2—2%). Die Gärungsprobe ist, wenn es sich um streitige Fälle handelt, die allein entscheidende; man muſs dazu möglichst stärkefreie Hefe verwenden. Der Nachweis von Jod bietet keine Schwierigkeiten, seine quantitative Bestimmung geschieht nach KERSTLING-HILGER mit $PdCl_2$. Zum Nachweis der neueren Antipyretica diene folgende Tabelle:

	Nach Zusatz von:	
	1 Tropfen Fe_2Cl_6:	1 Tropfen konc. H_2SO_4:
Carbolsäure	blau	schwachgelb.
Salicylsäure	violettblau	farblos.
Resorcin	blau	gelbbraun.
Kairin	schmutzig dunkelbraun	braunrot.
Antipyrin	rotbraun	farblos.
Thallin	grün	grün.

Der Harn wird mit Ä. ausgeschüttelt und im äther. Rückstande die Rkk. angestellt. — Die Harnstoffbestimmung geschieht am besten nach LIEBIG-PFLÜGER,

diejenige der Harnsäure durch Wägen des nach dem Ansäuern mit HCl u. Stehenlassen nach 36 Stunden erzeugten Nd. Bei Aufführung der Resultate genügt es, D., Eiweifs und Zucker und kurz die mkr. Unters. zu verzeichnen. (PCH. **30**. 463—68. 1/8. [13/4*]. Dresden. Ges f. Natur- u. Heilk.) PROSKAUER.

H. Giraud, *Analyse der Methylaniline.* Zur Bestimmung des Monomethylanilins haben REVERDIN und DE LA HARPE (**89**. I. 653) vorgeschlagen, auf das zu untersuchende Methylanilin ein bekanntes Gewicht Essigsäureanhydrid einwirken zu lassen, nach der Rk. mit W. zu verdünnen und den Überschufs des Anhydrids als Essigsäure zurück zu titrieren. Diese Methode erfordert reines Anhydrid, welches ebenso schwer zu beschaffen als zu bewahren ist, aufserdem flüchtig ist und daher durch die Wärme bei der Mischung sich verflüchtigen kann. Vf. wendet eine andere Methode an, die darin besteht, das Essigsäureanhydrid mit 10 Vol. Dimethylanilin zu verd. Diese titrierte Fl. hält sich gut, da das Dimethylanilin nicht auf das Anhydrid reagiert. Man bestimmt ein- für allemal den Titer mit 10 ccm dieser Fl. gegen Baryt, wobei man sich als Indikator des Lackmus oder Phtaleïns bedient. Das in W. unl. Dimethylanilin schwimmt während des Titrierens in dem W. Man mufs daher die Operation in einer Flasche vornehmen und lebhaft umschütteln, wobei die Trübung keine Störung verursacht. Obwohl das Dimethylanilin basisch ist, beeinträchtigt doch seine Ggw. die titrimetrische Bestimmung nicht, da alle aromatischen Amine weder auf Lackmus, noch auf Phtaleïn wirken, und ihre gel. Salze sich verhalten, als ob alle Säure frei wäre. Um die Analyse auszuführen, mischt man 1 g des zu prüfenden Methylanilins mit 10 ccm der Essigsäureflüssigkeit in einer trocknen verschliefsbaren Flasche. Nach einstündiger Ruhe setzt man W. zu und bestimmt den Titer. Der Unterschied zwischen diesem und dem ursprünglichen entspricht dem gesuchten Methylanilin oder Anilin. Sind sie also gleichzeitig vorhanden, so mufs die Monoverb. noch nach dem Verfahren von NÖLTING bestimmt werden.

In derselben Arbeit haben REVERDIN und DE LA HARPE die Entstehung von Nitro- und Nitrosonitroamin während der Bestimmung des Monomethylanilins nach NÖLTING beobachtet. Es ist wahrscheinlich, dafs dieses Resultat die Folge des grofsen Überschusses an Nitrit ist, welcher angewandt wurde (12,5 g, statt 6,5 g, welche 10 g Monomethylanilin erfordern). Vf. hat beobachtet, dafs, wenn man während der ganzen Operation für einen Überschufs von Eis sorgt, zuerst den Ä. in die saure Fl. gielst und dann das in Eiswasser gel. Nitrit, man ein reines und kaum gefärbtes Nitrosamin erhält. (BPar. [3.] **2**. 142—44. 5/8.) SACHSSE.

Th. Dietrich, *Verfahren bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Fettes der Milch.* Vf. läfst die Milch für die Fettbestimmung von reiner Watte aufsaugen; es wird reines Filtrierpapier in Streifen geschnitten und um einen Holzcylinder zu einer unten geschlossenen Papierhülse aufgerichtet; in diese Hülse pafst eine ebensolche aus Watte, die auf gleiche Weise durch Aufwickeln um einen Cylinder hergestellt wird. Der Hohlraum, der aufsen aus Papier, innen aus Watte bestehenden Doppelhülse wird zur Hälfte mit loser Watte ausgefüllt. Man stellt die Cylinder in Glasschälchen, gielst eine gewogene Menge Milch — 18 g — hinein, läfst eintrocknen und extrahiert im SOXHLET'schen Apparate. Der Fettgehalt an Milch und Watte mufs entfernt oder berücksichtigt werden. An dem SOXHLET'schen Ätherextraktionsapparate hat Vf. mehrere der Firma EPHRAIM GREINER in Stützerbach patentierte Abänderungen angebracht, durch die die Verwendung von Korken gänzlich umgangen wird. (ZAng. 1889. 413—14.) BODLÄNDER.

P. Vieth, *Über die Menge der im Butterfette anwesenden flüchtigen Fettsäuren.* Unter den zahlreichen Analysen von Butterproben, die Vf. sämtlich nach der WOLLNY'schen Modifikation der REICHERT-MEISSL'schen Methode ausführt, fanden sich drei, die an unzweifelhaft unverfälschter Butter angestellt waren, und wobei die Fettsäuren

von 5 g Butter nur 20,4—21,4 ccm Zehntelnormalkalilauge gebrauchten. Die Butter war aus der gemischten Milch einer Herde von 60 Kühen bereitet worden; die Kühe waren von verschiedenen Rassen; eine getrennte Unters. der Milch der einzelnen Rassen gab keinen Aufschluſs über die Ursache der abnormen Zahlen. Auch eine Variierung der Fütterung führte zu keinem sicheren Anhalte über die Ursache dieser Erscheinung. Diese Verss. werden vom Vf. noch fortgesetzt. Einen wie groſsen Einfluſs die seit dem Kalben verflossene Zeit auf die Zus. des Butterfettes ausübt, zeigen Beobachtungen, wonach aus der Milch einer Kuh neun Monate, nachdem dieselbe gekalbt hatte, Butter gewonnen wurde, von der die flüchtigen Fettsäuren aus 5 g nur 17,6 ccm Zehntelnormalkalilauge verbrauchten; nach vierzehnmonatlicher Lactationsperiode bei einem anderen Tiere derselben Rasse wurde sogar die Zahl 14,7 gefunden. Ein Zusammenhang der oben angegebenen abnorm niedrigen Zahlen für die Butter von der Milch der ganzen Herde mit der durchschnittlichen Lactationsdauer der einzelnen Individuen lieſs sich indes nicht feststellen. (Anl. **14**. 147—53.) Bodländer.

H. Droop Richmond, *Notiz zu einer neueren Arbeit von Johnstone.* Die Annahme von Johnstone (**89**. II. 205), daſs Kali, mit „nascierendem" Glycerin gekocht, zur Entstehung flüchtiger Fettsäuren Veranlassung geben könnte, ist unzutreffend, da sich Glycerin nur mit festem Kali geschmolzen zers., und da diese Zers. nicht bei Temperaturen unter 250° eintritt. Daſs auch die aus einem Glycerid frei werdende Glycerylgruppe beim Kochen mit Kalilsg. nicht im Entstehungsmomente flüchtige Fettsäuren bildet, geht daraus hervor, daſs man Olivenöl Stunden lang mit Kalilsg. auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne daſs merkliche Mengen flüchtiger Fettsäuren entstehen. Wenn Johnstone, wie er angiebt, die unl. Fettsäuren mit wss. Kalilsgg. titriert, so kann er keine genauen Zahlen erhalten, weil die entstehenden Seifen sich in Ggw. von W. mehr oder minder je nach Temperatur, Konzentration, Ggw. von fremden Stoffen etc. zers. Berechnet man aus der Menge des zur Verseifung nach Köttsdorfer erforderlichen Kalis das Glyceryl, C_3H_5, vermindert um die 3 C in den Fettsäuren enthaltenen Atome Wasserstoff, und summiert man dann die Menge der auf Buttersäure berechneten Liter und der unl. Fettsäuren, so müſste die Summe annähernd 100% betragen. In Wirklichkeit erhält man aber 101,36 bis 102,69%. Wenn man aber aus den Resultaten der Wollny-Reichert'schen Methode die l. Fettsäuren unter der durch Verss. begründeten Annahme berechnet, daſs 90% der l. Fettsäuren flüchtig sind, so erhält man als Summe sehr angenähert (99,36 bis 100,22) 100%. Daraus ergiebt sich, daſs die Unterschiede zwischen der Reichert-Wollny'schen und der von Johnstone angegebenen Methode auf Fehlern der letzteren beruhen. (Anl. **14**. 153—55.) Bodländer.

Hartogh, *Das Buttergesetz und die Butteruntersuchung in Holland.* Vf. hatte Gemische von Naturbutter mit Margarin von bekanntem Gehalte von verschiedenen Chemikern untersuchen lassen, um sich ein Urteil darüber zu bilden, in wieweit man momentan im stande sei, eine Verfälschung der Butter zu konstatieren. Das Gemisch bestand aus 70% Natur- u. 30% Kunstbutter. Die Resultate waren so verschieden, daſs gefolgert werden muſs, daſs allerdings der Nachweis einer Menge von selbst 30% beigemischter Margarine in der Butter durch die Analyse gelingt, aber die Quantität des Zusatzes nicht festzustellen sei. Hamel Roos gab in seinem Gutachten nur an, daſs die Butter ansehnliche Mengen fremder Fette enthalte, J. Polak fand 20% Margarine. (Weekbl. Pharm. Nederl. 1889. Nr. 2. 11/5.; PCH. **30**. 456 bis 57. 25/7.) Proskauer.

P. F. van Hamel Roos, *Zur Butteruntersuchung.* In No. 4 des Pharm. Weekbl. giebt Vf. an, daſs die von Polak u. a. (vor. Ref.) ausgeführten Analysen deshalb voneinander abweichen, weil die Methoden noch nicht genau seien (PCH. **30**. 456). Vf. führt weiter aus, daſs man sich enthalten müsse, die Zumengung fremder Fette zur Butter in Prozenten anzugeben. Jeder Chemiker wird in Berücksichtigung der

letzten auf diesem Gebiete ausgeführten Unterss. zugestehen müssen, daſs es unmöglich sei, mit genügender Sicherheit einen genauen Prozentsatz anzuführen. Die Methode HEHNER gab nach den letzten Erfahrungen ebensowenig, wie die Methode REICHERT ganz zuverlässige Resultate, wenn es die Frage gilt, den genauen Prozentsatz fremder Fette zu ermitteln. (PCH. **30**. 478—79. 8/8. [27/7.] Amsterdam.) PROSK.

M. Kühn, *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach der Soxhlet-Engström'schen und der Soxhlet-Schmöger-Neubert'schen aräometrischen Fettbestimmungsmethode.* Die Resultate nach der SOXHLET'schen Originalmethode stimmen mit den durch Gewichtsanalyse erhaltenen ziemlich gut überein. Dagegen fielen die nach der ENGSTRÖM'schen Methode erhaltenen zum Teil bedeutend niedriger aus, und zwar sind die Differenzen um so gröſser, je fettreicher die Milch ist. Bei einem Fettgehalte von ca. 0,5—1% stimmen die Resultate nach ENGSTRÖM mit den gewichtsanalytischen Ergebnissen ziemlich gut überein, dagegen wurde bei der Milch mit 0,2—0,3% Fett fast immer etwas mehr Fett nach ENGSTRÖM gefunden. (Letztere Methode besteht darin, daſs 200 ccm Milch mit 20—30 Tropfen, bezw. so viel Eisessig umgeschüttelt werden, daſs dadurch ein deutliches Gerinnen der Milch eintritt. Dann setzt man 60 ccm Ä. hinzu, schüttelt eine halbe Minute, giebt dann 13—15 ccm Kalilauge hinzu und verfährt weiter nach SOXHLET.) Die von SCHMÖGER und NEUBERT ausgearbeitete PROSKAUER-Methode (Auflösen von 10 g Kaliumsulfat in der Milch) bewirkt eine bedeutend schnellere u. bessere Abscheidung der Ätherfettschicht, wenn beim Auflösen des Kaliumsulfates die Milch stark geschüttelt wird, so daſs ein schwaches Ausbuttern eintritt. Jedoch giebt auch diese Methode bedeutend gröſsere Differenzen mit der Gewichtsanalyse, als die SOXHLET'sche Originalmethode. Die PROSKAUER-Methode empfiehlt sich nur für den Notfall, namentlich für Vollmilch. Bei fettarmer Magermilch ist jedoch die Anwendung dieses Verfahrens im groſsen und ganzen weniger bedenklich, da die Differenzen geringere sind. Auch geht bei Zentrifugenmagermilch die Abscheidung, ohne daſs man gröſsere Differenzen befürchten muſs, in der Regel bedeutend schneller vor sich, wenn man statt 10 ccm 20 ccm Kalilauge verwendet. In den Fällen, wo die SOXHLET'sche Originalmethode versagt, bewirkt man am besten die Abscheidung der Ätherfettlsg. durch Zentrifugalkraft, auſserdem sind, wenn trotzdem bei fettarmer Magermilch sich nur wenig Fettlsg. ausschleudern läſst, die kurzen Magermilchspindeln (JOH. GREINER in München) sehr zu empfehlen. (MZ. **18**. 601—3. 31/7. Proskau. Milchw. Inst.) PROSKAUER.

Besana, *Gegenwärtiger Stand der italienischen Untersuchungen der flüchtigen Fettsäuren der Butter.* BESANA beantwortete die vom ital. Ministerium gestellte Frage: „Welches sind die Methoden der Analyse, mittels welcher mit Sicherheit die Naturbutter von der Kunstbutter und deren Mischungen mit ersterer unterschieden werden können?“ in der am 21/5. abgehaltenen Sitzung des IX. Kongresses der Direktoren der landwirtschaftlichen Vers.-Stat., indem er die Resultate seiner eigenen (**88**. 1107. 1313. 1444 1597) nach WOLLNY's Methode ausgeführten Unterss., als auch diejenigen von SARTORI (**89**. I. 396), LONGI (**89**. I. 551), SPALLANZANI (**89**. II. 339), VIGNA, sowie MEISSEN und ROSSI darlegte. Das Gesamtresultat ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Anzahl der Butterproben	Herkunft der Butter	Resultate nach WOLLNY's Methode
BESANA (Lodi) . . .	114	Alle Gegenden Italiens	21,80—30,19
G. SARTORI (Lodi) . .	52	Lodi, Milchw. Vers.-Stat.	23,59—30,79
VIGNA (Asti)	23	Astigiano u. Umgegend	20,68—31,79
SPALLANZANI . . .	70	Reggio Emilia u. „	20,63—30,60
LONGI (Rom)	26	Rom	22,55—28,40
MEISSEN und ROSSI .	20	Modena	21,56—26,40

Besana hält die gefundenen Zahlen für die flüchtigen Fettsäuren für ausreichend, um das Minimum derselben als Grenze der echten Naturbutter, bezw. Kunstbutter festzustellen. Vf. beantragt, auf seinen eignen u. den Erfahrungen der angeführten Experten fufsend, die folgende Beantwortung obiger Frage: 1. Die Methode Reichert-Meissl mit den Änderungen Wollny's ist die beste, um die Natur- von der Kunst-, bezw. Mischbutter auf Grund des mittels derselben gefundenen Verhältnisses der flüchtigen Fettsäuren zu unterscheiden. 2. Die in Italien vorgenommenen Unterss. thun dar, dafs die nicht echte Butter bei ihrer Analyse eine Ziffer unter 20 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilsg. erfordert. 3. Zur Orientierung, wenn auch nicht zur Entscheidung über die Echtheit der Butter ist die Bestimmung der D^{100}. und die einfache Unters. nach Drouot (Wollny **87**. 1416) zu empfehlen.

Der Kongrefs nahm die These 1 mit dem Zusatze an: Solange nicht echte Butter mit einer geringeren Ziffer als 20 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilsg. entdeckt wird". These 2 erhielt den Zusatz: „mit Ausnahme der ranzig gewordenen und darauf gewaschenen Butter, für welche Spallanzani 16,20 ccm und 14,31 ccm bestimmt hat. (MZ. **18**. 607. 31/7.) Proskauer.

L. Grossier, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Butterfett.* Die Bestimmung des D. des Butterfettes giebt einen wenn auch nicht ganz zuverlässigen Anhalt zur Erkennung von Verfälschungen. Nach Bestimmungen, die mit der Mohr'schen Wage gemacht sind, wird allgemein D^{100}_{15}. für reines Butterfett zu 0,865—0,868, für Kunstbutter und andere Fette zu 0,859—0,865 angenommen. Die mittels der Mohr'schen Wage oder eines Aräometers festgestellten spez. Gewichte stellen aber nicht das wahre D. fest. Sie weichen ab von den Angaben des Pyknometers, und nur diese sind, wenn sie mit der Korrektion für die Ausdehnung des Glases $V_t = V_t\,(1 + 0{,}000\,008\,613\,[t'-t])$ berechnet werden, die absolut richtigen Werte. Es ist also nicht gleichgültig, mit welchem Apparate D. bestimmt wird. Um die mittels des Aräometers gefundenen D^{100}_{15}. auf absolute Werte zurückzuführen, mufs man ungefähr 35 Einheiten der vierten Dezimale zuzählen. Vf. fand für ein Schmalz D^{100}_{15}. korr. 0,8562. Für Butterfette bei einem Verbrauche von 13,45 bis 14,6 ccm Zehntelnormalalkali für die flüchtigen Säuren aus 2,5 g Butterfett fand er D^{100}_{15}. korr. = 0,8633—0,8638; D. sinkt bei geringerem Gehalte an flüchtigen Fettsäuren. (NedPh.; ApZ. **4**. 870—71.) Bodländer.

E. Steiger, *Zur quantitativen Bestimmung der Galactose.* Vf. stellte an reinem Milchzucker in Lsgg. verschiedener Konzentration die jeder Verdünnung entsprechende Menge aus Fehling'scher Lsg. ausgeschiedenen Kupferoxyduls, resp. des daraus gewonnenen Kupfers, fest. Für die einzelnen Bestimmungen wurden 80 ccm Seignettesalzlsg. (173 g in 400 ccm W.), 20 ccm Ätznatronlsg. (500 g Ätznatron in 1 l W.) mit 100 ccm $CuSO_4$-Lsg. (34,64 g in 500 ccm) gemischt, und von dieser Mischung wurden 60 ccm mit gleichviel W. gekocht; zu der lebhaft sd. Fl. wurden 25 ccm der Galactoselösung gegeben, und das Gemisch wurde 3—4 Minuten im Kochen erhalten. Die Kochdauer beeinflufst das Resultat nicht wesentlich innerhalb eines Zeitraumes von 3—7 Minuten, stärker aber, wenn statt 3 Minuten eine halbe Stunde lang gekocht wird. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird auf einem Asbestfilter gesammelt, reduziert und gewogen. Als Mittelwerte aus zahlreichen Bestimmungen ergaben sich für a mg Zucker in 25 ccm b mg Kupfer:

a	b	a	b	a	b	a	b
250	434,5	187,5	335,0	125	232,7	62,5	120,2
237,5	411,8	175,0	316,4	112,5	211,1	50,0	94,8
225,0	393,6	162,5	297,6	100,0	188,7	37,5	73,1
212,5	375,0	150,0	277,5	87,5	165,4	25,0	49,9
200,0	354,2	137,5	254,0	75,0	142,4.		

(ZA. **28**. 444—50. Zürich.) Bodländer.

Harald Faber, *Über kondensierte Milch und die Bestimmung des Caseïns und Milchalbumins.* Es kommen häufig Proben kondensierter Milch in den Handel, die in ihrer Zus. nicht den auf den Büchsen angegebenen Zahlen entsprechen. Würden für die Ernährung der Säuglinge solche Sorten in der vorgeschriebenen Verdünnung angewandt werden, so würden die Kinder Schaden leiden. Ungesüfste kondensierte Milch wird häufig von Milchhändlern in W. gel. und als frische Milch verkauft. Um zu erkennen, ob eine Milch wirklich frisch oder aus kondensierter Milch hergestellt ist, kann das Verhalten des Milchalbumins beim Kochen benutzt werden. Aus reiner frischer Milch kann nach den Unterss. von SEBELIEN (**88.** 254 und 1497) das Caseïn durch Chlornatrium oder Magnesiumsulfat vollständig ausgefällt werden, während das Albumin in Lsg. bleibt. War die Milch aber auch nur auf 75° erhitzt, so wird der gröfste Teil, etwa $^7/_8$ des Albumins mit dem Caseïn gefällt. Frische Milch enthält 0,35—0,45% Milchalbumin; zeigt sich in einer Milch nach dem Ausfällens des Caseïns ein erheblich geringerer Gehalt an Milchalbumin (bestimmt durch Ausfällen mit Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure und Stickstoffbestimmungen im Nd.), so war die Milch gekocht, u. da Milch zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum kondensiert, aber nicht ohne Erhitzung sterilisiert werden kann, so läfst sich auf diese Weise aus kondensierter Milch bereitete von frischer Milch unterscheiden. (Anl. **14.** 141—47. Juni.) BODLÄNDER.

Henry Auriol und **D. Monnier,** *Bestimmung des Caseïns durch Kupfersulfat.* Die Methode beruht auf der Thatsache, dafs eine Lsg. von Kupfersulfat Caseïn als Kupfercaseat fällt, welches im Überschusse des Reagens unl. ist, während alle anderen Proteïnsubstanzen, mit Ausnahme des Globulins, Ndd. geben, welche sich im Überschusse l. Man nimmt 1 oder 2 ccm Milch und setzt dazu 5 ccm einer fünfprozent. Kupfersulfatlsg. Die Fl. wird auf dem Wasserbade erwärmt, um die Fällung des Caseats zu befördern, wobei es wichtig ist, die Fl. umzurühren, damit der Nd. sich nicht zusammenballt und sich schwierig auswaschen läfst. Man läfst vor dem Filtrieren erkalten, weil das Fett sonst die Poren des Filters verstopfen würde. Zum Filtrieren benutzen Vff. ein eigentümliches Filter (etwa nach Art der bekannten Asbestfilter, nur viel komplizierter), auf welchem der Nd. filtriert, erst mit destill. W., bis dieses farblos abläuft, dann mit A. und Ä. ausgewaschen und auch gleich im warmen Luftstrome getrocknet und gewogen werden kann. Um das Gewicht des Caseïns zu erhalten, zieht man das Gewicht der Aschenbestandteile ab, dafs nach einer grofsen Anzahl von Analysen im Mittel 10% beträgt. Zum Schlusse folgen Beleganalysen. (AGen. **22.** 55—58. 10/8.) SACHSSE.

Richard Kissling, *Zur Nicotinbestimmung in Tabaken.* Von POPOVICI ist eine neue Methode zu diesem Zwecke veröffentlicht worden (**89.** I. 709), welche auf dem Verhalten des Nicotins zum polarisierten Lichte beruht. Nach diesem Verfahren hat POPOVICI immer etwas höhere Werte gefunden, als nach der Methode des Vf's., was derselbe durch einen kleinen Nicotinverlust bei dem Abdestillieren des Ä. erklärt. Vf. giebt die Möglichkeit eines solchen Verlustes zu, meint aber, dafs bei einiger Aufmerksamkeit diese Fehlerquelle unberücksichtigt bleiben könne. Überdies enthalten die von POPOVICI angewandten äther. Tabaksauszüge noch zahlreiche andere Stoffe, von denen erst nachgewiesen werden müfste, dafs sie bei dem Verfahren von POPOVICI keinen störenden Einfluſs ausüben. Solange dieser Nachweis noch nicht geführt ist, wird die Ansicht POPOVICI's, dafs die Differenz zwischen den Ergebnissen seiner und des Vf's. Methode einer der letzteren anhaftenden Fehlerquelle zuzuschreiben sei, als nicht begründet bezeichnet werden dürfen. (ChZ. **13.** 1030. 7/8.) SACHSSE.

Hugo Göbel, *Bestimmung von Chinin und Cinchonidin in den Chinarinden bei Gewinnung der Alkaloide durch Paraffinölextraktion.* Um möglichst vollkommene Erschöpfung der Rinde an Alkaloiden zu erzielen, ist weitgehende Zerkleinerung der-

selben erforderlich. Zu diesem Zwecke wird eine Durchschnittsprobe von 700 bis 1000 g der Rinde gemahlen und nach und nach durch immer feinere Metallsiebe passiert, bis feinste Zerkleinerung erreicht ist. Zur Extraktion werden nun genau 100 g Rindenpulver in einem mit Ausguſs versehenen cylindrischen, 3—4 l fassenden Kupfergefäſse von 25—30 cm Durchmesser mit 100 g staubförmigem Kalkhydrat mittels eines Glasstabes innig gemischt, dann nach und nach vorsichtig, um Verstauben zu vermeiden, 300 ccm W. zugesetzt, die in kurzer Zeit ohne Umrühren von der Mischung aufgenommen werden. Erst nach erfolgter Absorption des W. rührt man die M. so lange, bis sie gleichförmig feucht erscheint, und gieſst dann allmählich noch so viel W. unter beständigem Umrühren nach, bis dickbreiige Konsistenz ohne Knotenbildung erreicht ist. Jetzt bleibt die Mischung 12 Stdn. lang sich selbst überlassen und zeigt nach Ablauf dieser Zeit meist wieder steife Beschaffenheit, so daſs noch viel W. zugegeben werden muſs, bis wieder breiförmige Beschaffenheit eintritt. Flüssiger darf die M. nicht sein, weil dies die Extraktion erschweren würde. Die Verwendung von Soda allein oder mit Kalk zusammen bietet keine Vorteile, sondern wirkt erschwerend und ist teurer. (ChZ. **13**. 906. 10/7.) SACHSSE.

Holde, *Nachweis von Mineralöl in fetten Ölen.* Behufs Prüfung von fetten Ölen auf unverseifbare Bestandteile empfiehlt BENEDICT Verseifung der Probe mit alkoh. Kali u. Versetzen der Lsg. mit NH_3, welches bei Ggw. von Mineralölen eine Trübung hervorruft. Nach dem Vf. gelingt die Probe nur bei Innehaltung bestimmter Grenzen für die anzuwendende Ölmenge u. die Stärke des zum Lösen des Ätzkali benutzten A. Auch kann das NH_3 durch W. ersetzt werden. Vf. empfiehlt, wie folgt zu arbeiten: Man kocht ein erbsengroſses Stück Ätzkali im Reagensglase mit ca. 5 ccm absolutem Alkohol so lange, bis am Boden kein festes Ätzkali mehr sichtbar ist. Sodann versetzt man mit 3—4 Tropfen des zu prüfenden Öles, kocht eine Minute lang und setzt hierauf 3—4 ccm destilliertes W. zu. Die Lsg. bleibt klar, wenn nur reines fettes Öl vorhanden ist. Geringe Flocken, welche vor dem Zusatze des W. in der Lsg. verteilt sind, verschwinden nach dem Zusatz desselben, wenn reine fette Öle vorliegen. Bei Ggw. von geringen Mengen Mineralöl (bis zu 1%) findet eine deutliche Trübung der ganzen Fl. statt. Bei Anwesenheit von gröſseren Mengen Mineralöl findet die Trübung schon nach wenigen Tropfen W. statt. (MTBerl. **7**. 75; ChZ. **13**. Rep. 202. 20/7.) SACHSSE.

Holde, *Über den Nachweis von Wasser in zähflüssigen Ölen.* Zähflüssige Öle, welche W. enthalten, zeigen beim Erwärmen Schaumbildung und Stoſsen und bilden in dünner Schicht eine weiſse Emulsion. Während man bei hellen wasserhaltigen Ölen in der Probe selbst schon eine durch Emulsion hervorgerufene Trübung erkennt, verfährt man bei undurchsichtigen schwarzen Mineralölen zweckmäſsig wie folgt: Man giebt etwa 5 ccm des Öles in ein Reagensglas, benetzt die Wände völlig mit Öl und taucht das Gläschen so in ein bis zu $^3/_4$ mit hellgelbem Leinöl gefülltes Becherglas von 200 ccm Inhalt, daſs die Oberfläche des Öles etwa 1 cm unter derjenigen des Leinöls steht. Letzteres wird nun unter zeitweiligem Rühren erwärmt, bis ein in die Ölprobe gehaltenes Thermometer 140° zeigt. Enthält das Öl W., so beginnt schon unter 100° Schäumen und meist auch Stoſsen. Vor allem aber bildet sich in der dünnen Ölschicht an den Wänden des Gläschens eine deutlich sichtbare Emulsion, welche bei 150° noch nicht verschwindet. Bei ganz dicken Cylinderölen setzt man zweckmäſsig das Reagensglas in das schon bis 160° vorgewärmte Leinölbad u. erhitzt die Probe bis 170°. War das Öl von Luftblasen durchsetzt, so steigen dieselben beim Erwärmen unter Erzeugung eines geringen Schaumes auf, der den ungeübten Beobachter täuschen kann. Ein Stoſsen findet aber nur statt, wenn W. zugegen ist. (MTBerl. **7**. 74; ChZ. **13**. Rep. 202. 20/7.) SACHSSE.

O. Bach, *Prüfung der Maschinenschmieröle.* Bei der Prüfung der Maschinenschmieröle auf ihre Brauchbarkeit bietet die Frage, ob ein Öl die Eigenschaft besitzt,

zu verharzen oder zu säuern, dann besondere Schwierigkeiten, wenn eine schnelle Erledigung gefordert wird. Vf. bedient sich dazu eines zuerst von FRESENIUS bei Vaseline angewandten Verfahrens, nach welchem die Vaseline in mit O gefüllten Röhren von etwa 30 ccm Inhalt 15 Stunden auf 110° erhitzt und nach Aufbrechen der Röhren unter W. die O-Absorption bestimmt wird. Da bei Ggw. von Harz, Harzöl oder Pflanzenöl die aufgenommene O-Menge sehr bedeutend sein kann, so wählte Vf. den Röhreninhalt zu 100—125 ccm, erhitzte aber nur 10 Stunden, da diese Zeit vollkommen genügt. Die Menge des verschluckten O wird auf die Weise bestimmt, dafs die betreffende Röhrenspitze unter einem gemessenen W.-Volum geöffnet, und das nicht in die Röhre getretene W. zurückgemessen wird. Nach erfolgtem Ansaugen überzeugt man sich von der notwendigen Ggw. überschüssigen O mittels glühenden Spanes u. wiederholt im entgegengesetzten Falle den Vers. mit geringeren Mengen des Öles. Auf diese Weise wurde gefunden, dafs 1 g der folgenden Mineral-, bezw. Pflanzenöle nebenstehende O-Mengen absorbiert:

1. Valveöl	0,10 ccm	8. Oleonaphta rein mit 10% Codöl	8,60 ccm
2. Valvolinöl	0,45 „	9. Tovotes Schmierfett	21,8 „
3. Raffin. Cylinderöl	0,34 „	10. Codöl (0,963)	76,3 „
4. Baku-Maschinenöl	0,70 „	11. Harzöl	181,0 „
5. Lubricating 0,877	0,70 „	12. Olivenöl	144 „
6. Desgl. 0,865	4,80 „	13. Rüböl	166 „
7. Desgl. vermischt mit 10% Codöl	9,40 „	14. Baumwollsaatöl	111 „

Reine Mineralöle nehmen somit nur sehr wenig O auf, während Beimischungen von Harz- oder Pflanzenölen oder ungenügende Raffination das Säuerungsvermögen bedeutend erhöhen. Das eingesaugte W. reagierte bei den Mineralölen höchstens schwach, bei den Pflanzenölen stark sauer. (ChZ. **13**. 905. 10/7.) SACHSSE.

Holde, *Die Flammpunktsprüfung von Mineralschmierölen.* Vf. beschreibt das Arbeiten mit dem neuen von A. MARTENS angegebenen und von PENSKY Nachfolger in Berlin ausgeführten Apparat für diesen Zweck. Die mitgeteilten Verss. ergaben, dafs der PENSKY'sche Apparat im allgemeinen brauchbarere und sichere Zahlen giebt als die BRENKEN'sche Tiegelbestimmung, und dafs man im geschlossenen Gefäfs stets niedrigere Ergebnisse erhält als im offenen Tiegel, weil im ersteren Falle die Ansammlung entflammbarer Dämpfe nicht wie im letzteren durch Luftströmungen gestört wird. Die Probe ist, um das Schäumen derselben zu verhindern, vor den Flammpunktsbestimmungen möglichst zu entwässern, vor allem sind die Probeflaschen, wenn irgend möglich helles durchsichtiges Glas, stets im vollkommen trocknen Zustande zu verwenden. (MTBerl. **7**. 64; ChZ. **13**. Rep. 202. 20/7.) SACHSSE.

Nachweis *von Jute in Leinen- oder Hanfgewebe.* Der von der Kette befreite Schufs, welcher meist die minderwertige Ware, Jute, enthält, wird in Anilinsalzlsg. getaucht. Leinen u. Hanf bleiben unverändert, rohe Jute wird intensiv gelb gefärbt. Zur Prüfung auf gebleichte Jute taucht man den zu untersuchenden Faden in Chlorkalklsg., windet aus, zieht durch HCl, wäscht und tropft auf den Faden NH_3. Anwesenheit von Jute macht sich durch charakteristische violettrote Färbung bemerkbar, Leinen und Hanf färben sich schwach braun. (L'Ind. text. **5**. 316; ChZ. **13**. Rep. 202. 20/7.) SACHSSE.

Mittel, *um eine künstliche Färbung der Seide zu erkennen.* Man taucht mit Salpetersäure mordancierte Seide in den Wein u. dann in eine Lsg. von Bleiacetat in Essigsäure ein. Natürlicher Weinfarbstoff erteilt der Seide eine weinrote Farbe, welche durch die saure Bleilsg. hellgrün bis glasgrün wird. Ist der Wein mit Pflanzen- oder Teerfarbstoffen künstlich gefärbt, so nimmt die Seide je nach dem Farbstoffe eine rote, braune, orange etc. Färbung an. (RFa. **2**. 218. 15/7.) PROSKAUER.

H. Weller, *Untersuchung von ganzem schwarzen Pfeffer.* In demselben waren kleine runde, bei näherer Betrachtung etwas hellere Körner von hohem D. vorhanden, welche sich bei der Analyse als sogen. Bohnerz nachweisen liefsen. (ChZ. **13**. 1030. 7/8.) SACHSSE.

D. Sidersky, *Untersuchungen über die indirekte Rübenanalyse.* Trotz der neuen Methoden zur direkten Bestimmung des Zuckers in der Rübe hat die alte indirekte Analyse der Rübe mittels Unters. des Saftes noch ihr Vorrecht bewahrt. Die Ursache liegt darin, dafs dieselbe ermöglicht, eine grofse Menge Reibsel in Arbeit zu nehmen, dadurch einen guten Durchschnitt zu gewinnen und eine vollständige Analyse des gewonnenen Saftes auszuführen, sowie die Unters. in der kürzesten Zeit zu Ende zu führen. Da die Umrechnung des Zuckergehaltes des gewonnenen Preſssaftes auf Rüben mit dem Faktor 0,95 geschieht, unter Annahme der Thatsache, dafs die Rübe meist 95% Saft und 5% unl. Teile enthält, da ferner, die Zuckerbestimmung durch Polarisation ausgeführt, jedoch aufser Zucker noch andere optisch wirksame Stoffe in der Rübe enthalten sind, und da endlich der Bleiniederschlag bei der Klärung des Saftes den Polarisationsbetrag erhöht, so ergeben sich drei Quellen von Irrtümern, welche die Richtigkeit der Saftanalyse beeinflussen können. Vf. weist nun zunächst nach, dafs diese der indirekten Analyse zugeschriebenen drei Quellen Irrtümer von untergeordneter Bedeutung sind, und dafs man dieselben wesentlich abzuschwächen im stande ist. Die mitunter ganz erheblichen Unterschiede, welche zwischen der Berechnung des Zuckergehalts der Rübe durch Anwendung des Koeffizienten 0,95 und nach der wss. oder alkoh. Digestion erhalten werden, haben nach dem Vf. ihren Grund darin, dafs der durch das Auspressen des Rübenbreis gewonnene Saft nicht die Zus. des normalen, in den Zellen eingeschlossenen Saftes besitzt, u. daher die Anwendung des Koeffizienten unbegründet ist. Das Mangelhafte der indirekten Analyse liegt einzig und allein in der Art der Saftgewinnung.

Um die Aufgabe zu lösen, einen Saft aus der Rübe zu gewinnen, welcher in seiner Zus. dem Normalstoffe möglichst nahe kommt, mufs eine der folgenden Bedingungen erfüllt sein: a. Zerreiben der Rübe in der Weise, dafs alle Zellen zerrissen werden, b. Gewinnung des gesamten Saftes aus dem gewöhnlichen Rübenreibsel, c. Gewinnung des Saftes blofs aus den zerrissenen Zellen, während die geschlossenen Zellen unberührt bleiben. Vf. war bemüht, die Aufgabe im Sinne der dritten Bedingung, u. zwar durch Verminderung des Preſsdruckes zu lösen. Dies läfst sich erreichen, wenn man den Saft aus dem Rübenreibsel nicht durch Pressen, sondern durch Ausschleudern gewinnt. Die Menge des ausfliefsenden Saftes ist allerdings gering, doch ist es nur der Saft der zerrissenen Zellen, der entfernt wird, da der beim Schleudern entwickelte Druck zu klein ist, um auch den in den ganz gebliebenen Zellen eingeschlossenen Saft durch das Zellgewebe hindurch zu treiben. Vf. vergleicht nun die Zus. solcher Schleudersäfte mit der Zus. von Preſssäften aus denselben Rüben und findet erhebliche Abweichungen zwischen beiden. Durch Anwendung des Koeffizientsn 0,95 auf den Zuckergehalt des Schleudersaftes können aber Zahlen erhalten werden, welche von den Ergebnissen der alkoh. Digestion nur sehr wenig abweichen, während die Analyse des Preſssaftes ganz unsichere Zahlen und sehr hohe und offenbar übertriebene Reinheitsquotienten giebt. (ZZInd. **13**. 246—51. 1/3.) SACHSSE.

E. Egger, *Über die Bestimmung des Extraktes im Weine nach der indirekten Methode.* Vf. hat bei zahlreichen Weinunterss. neben der direkten Bestimmung des Extraktes, wie sie von der 1884 vom kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Kommission festgesetzt war, auch noch die indirekte Methode geprüft, bei der der Extrakt aus D. des entgeisteten und auf das ursprüngliche Volum zurückgeführten Weines nach den Tabellen von SCHULTZE oder von HAGER berechnet wird. Es zeigte sich in 150 Fällen, dafs die nach HAGER berechneten Werte fast immer sehr beträchtlich hinter den wirklich gefundenen zurückblieben; näher kamen diesen die nach SCHULTZE

berechneten Zahlen; aber auch sie zeigten in einzelnen Fällen noch so beträchtliche Abweichungen, dafs die Ausführung der Extraktbestimmung nach der indirekten Methode keineswegs empfehlenswert erscheint. Zu gleichen Ergebnissen kam auch Haas (Mittl. der Versuchsstation Klosterneuburg, Heft I., Wien). (ZA. **28**. 397 bis 404. Mainz.) Bodländer.

J. König und **M. Wesener**, *Unterscheidung von Obst- und Rübenkraut.* (Vgl. Stutzer **89**. I. 136 und Kyll ChZ. **14**. 66.) Obstkraut ist ein im Rheinland durch Eindicken von Äpfel- und Birnensaft dargestelltes geleeartiges Nahrungsmittel; dasselbe wird häufig durch Rübenkraut, einem analogen, aus Rübensaft hergestellten Extrakt verfälscht, zuweilen auch durch hellen Dextrinsirup, sogenannten Kapillarsirup. Zur Unterscheidung beider Extrakte und zur Erkennung in Gemischen schienen sich die Unterss. des optischen Verhaltens, des Verhaltens gegen Fehling'sche Lsg., die Bestimmung der Säure, des Stickstoffs, der Mineralstoffe zu eignen. Vff. haben zahlreiche Proben von reinem Obstkraut, von Zuckerrübenkraut und Möhrenkraut, von Gemischen aus Obst- und Rübenkraut, von Obstkraut, dem Rohrzucker und Mehl zugesetzt waren, u. von Pflaumenmus untersucht. Obstkraut dreht in einer Verdünnung von 1 : 10 4° nach links, Rübenkraut 5° nach rechts. Der Gehalt an Fruchtzucker beträgt im Obstkraut etwa 50%, im Zuckerrübenkraut — durch Inversion bei der Darst. entstanden — höchstens bis 23%. Der Gehalt an invertierbaren Zuckerarten (Rohrzucker) geht beim Obstkraut nicht über 7% hinaus u. beträgt beim Rübenkraut mindestens 37%. Die Beimengung von Stärke- oder Dextrinsirup zu Rübenkraut bedingt höheren Gehalt an Dextrose und stärkere Rechtsdrehung; bei Obstkraut läfst sich eine solche Beimischung nur durch die starkverminderte Linksdrehung oder durch die Rechtsdrehung erkennen. Der Gehalt an Säuren ist bei Obstkraut etwas höher als bei Rübenkraut; eine Unterscheidung beider Sorten läfst sich aber wegen der grofsen Schwankungen im Säuregehalt nicht darauf gründen. Ein gutes Unterscheidungsmittel bietet die Stickstoffbestimmung; der N-Gehalt bei Obstkraut schwankte von 0,159—0,241%, Rübenkraut von 0,514—0,921%. Der gröfste Gehalt an Mineralstoffen ist bei Obstkraut 2%, bei Rübenkraut der geringste 3%. Der Phosphorsäuregehalt ist bei Obstkraut 0,111—0,199, im Mittel 0,160, bei Rübenkraut 0,319—0,537, im Mittel 0,419%. Als qualitatives Unterscheidungsmittel beider Sorten kann dienen, dafs Rübenkraut beim Erwärmen mit Kalilauge einen unangenehmen Geruch nach NH_3 und Trimethylamin, Obstkraut einen angenehmen obstartigen Geruch giebt. (ZAn. **28**. 404—14. Münster. Februar.) Bodländer.

Technische Chemie.

Raydt, *Mitteilungen aus der Kohlensäureindustrie, besonders über Kältemaschinen und Druckverminderungsventile.* Wiewohl bei Kompressionskältemaschinen jedes beliebige Gas die bei der Kompression aufgewendete Arbeit als Wärme an die Umgebung giebt und dann bei der Ausdehnung dieselbe Wärmemenge der Umgebung wieder entzieht, so ist doch CO_2 für diesen Zweck besser geeignet als atmosphärische Luft, weil bei Luft in den Kompressoren, da sie unter den in Frage kommenden Umständen nicht verflüssigt werden kann, einen zu grofsen Raum einnimmt, und weil je kleiner der für dieselbe Kältewirkung erforderliche Arbeitsraum des Kompressionscylinders ist, desto geringer der durch Reibung entstehende Verlust ist und weil demzufolge auch die Kosten der Arbeit der Kältemaschine um so niedriger werden. Andererseits ist, wenn unter sonst gleichen Umständen die Verflüssigung des Gases bei einem höheren Druck eintritt, der Arbeitsraum ein kleinerer, als wenn Verflüssigung schon bei niederem Druck erfolgt, und deshalb wirkt CO_2 besser als Ä., SO_2 oder NH_3, die für dieselbe Kältewirkung einen bezw. 15,1, 16 und 6 mal so

grofsen Arbeitsraum des Kompressionscylinders beanspruchen. — Wo es, wie in Selterswasserfabriken, beim Bierausschank etc. darauf ankommt, den 50—60 Atmosphären betragenden Druck der fl. CO_2 auf niederen Druck zu reduzieren, empfiehlt Vf., nach dessen Patent die Versandgefäfse mit CO_2 in Essen bei KRUPP fabriziert werden, die Druckreduzierventile von FRANZ HEUSER und Cie. (Ztschr. d. Vereins. d. Ing. 1889. 637; IB. **26.** 250—52.) BODLÄNDER.

Sainte Claire Deville, *Studie über das Steinkohlengas.* In der Versuchsgasanstalt der Pariser Gasgesellschaft wurden in den Jahren 1872—1884 1012 Verss. in gröfserem Mafsstabe mit 59 verschiedenen Kohlensorten angestellt. In jedem Vers. wurden während dreier Tage 36000 Kile Kohle vergast. Die Erhitzung erfolgte durch die Kokes der vergasten Kohlensorte. Besonderes Augenmerk bei der Unters. der Gase wurde auf die Bestimmung des Benzols gelegt; dieselbe erfolgte, indem das durch Chlorcalcium getrocknete Gas durch ein auf —22° abgekühltes Schlangenrohr geleitet wurde. In diesem kondensiert sich die Hauptmenge der aromatischen KW-stoffe, und man erhält die Gesamtmenge, indem man für 1 ccm Gas 23,5 g hinzufügt. Diese Zahl wurde ermittelt, indem das bei —22° abgekühlte Gas dahinter durch ein auf —70° abgekühltes Rohr geleitet wurde; sie stimmt mit der aus der Tension des Benzols berechneten überein. Die schweren KW-stoffe der Fettreihe ergaben sich aus der Differenz der durch Brom absorbierbaren KW-stoffe gegen die aromatischen. Das Pariser Leuchtgas enthält im Mittel 0,95% aromatischer KW-stoffe und 4,10% schwere KW-stoffe der Fettreihe; von den aromatischen KW-stoffen bestehen 77% aus Benzol und 23% aus höheren Homologen.

Die für die Verss. angewendeten Steinkohlen wurden nach ihrem Sauerstoffgehalt in 5 Typen eingeteilt; es reichte Typus I von 5,0—6,5% O_2, II von 6.5—7,5%, III von 7,5—9,0%, IV von 9,0—11,0%, V von 11,0—13,0% Sauerstoff. Während der Sauerstoff von 5,5—12% wächst, erfahren eine Zunahme: die flüchtigen Bestandteile der Kohle (26—40%), D. des Gases (0,35—0,49%), Leuchtkraft (135—101 l für ein Carcel), CO_2 (1,40—3,13%), CO (6,50—12%), Sumpfgas (34—37%), schwere KW-stoffe der Fettreihe (2,50—4,80%), Teer (3,9—4,6%), Gaswasser (4,5—10%). Eine Abnahme erfahren (55—42%), Koksvolum (2—1,6 hl), Temperatur durch Verbrennen des Koks in den Retortenöfen (1330—1220°). Unabhängig vom Sauerstoffgehalt sind die aromatischen KW-stoffe, der Schwefelgehalt und der Aschengehalt der Kohle. Die besten Gaskohlen sind die Kohlen vom Typus III mit:

C	H	O + N	W	Asche	flücht. Bestandtl.	Koks
76,85%	4,83	7,80	3,31	7,21	33,80	66,20.

Sie liefern reichliches und gutes Gas und Koks von guter Qualität; die sauerstoffärmeren Kohlen von Typus I und II geben viel Koks, aber schlechtes Gas; der Koks vom Typus IV u. V giebt Gas von grofser Leuchtkraft, aber wenig u. schlechten Koks.

Die schweren KW-stoffe der Fettreihe bestehen hauptsächlich aus Äthylen, daneben enthalten sie Propylen und Acetylen. Die Dämpfe der gesamten aromatischen KW-stoffe betragen 7—8 Gewichtsprozente des Gases und 1,0—1,1 Volumprozent. Die Leuchtkraft des Gases und seine Abhängigkeit von den einzelnen Bestandteilen wurde durch photometrische Bestimmungen, mit gewöhnlichem Gase und mit solchem, welches auf —22° und auf —70° gekühlt war, festgestellt. Bei letzterer Temperatur sind nur noch die KW-stoffe der Fettreihe im Gase enthalten. Bei —22° ist auch noch ein Teil der aromatischen KW-stoffe mit 52% Bzl. im Gase enthalten; die sich bei —22° verdichtenden aromatischen KW-stoffe enthalten 92% Bzl. Das von den aromatischen und von den schweren KW-stoffen der Fettreihe freie Gas hat fast keine Leuchtkraft. Es werden bei reichem Gas aus Kohlen vom Typus III, IV und V geliefert: 40—50% der Leuchtkraft von den aromatischen KW-stoffen, 30—15% von Äthylen, Propylen und Acetylen, 12—10% von Sumpfgas und 18—25% von den

höheren KW-stoffen der Sumpfgasreihe. Bei dem armen Gas der Kohlen vom Typus I und II ist das Verhältnis der Leuchtkraft für aromatische KW-stoffe 70—85%, Äthylen, Propylen und Acetylen 15—7%, Sumpfgas 10—8%, höhere KW-stoffe der Sumpfgasreihe 5—0%. Das Gewicht an aromatischen KW-stoffen in 1 ccm Gas ist für alle Kohlensorten nahezu gleich. Dasjenige der ärmeren Gase enthält etwas mehr reines Bzl. und folglich mehr Toluol, Xylol etc. Die reichen Gassorten enthalten alle mehr schwere aliphatische KW-stoffe und weniger Wasserstoff. Reichert man benzolfreies Gas mit Bzl. an, so bewirken die ersten Mengen zugefügten Bzl. eine weit stärkere Erhöhung der Leuchtkraft als die weiter zugefügten, es besteht also keine Proportionalität der Menge des Bzl. zur Leuchtkraft. Je nach der Zus. des Gases schwankt das Lichtäquivalent von 1 g Bzl. in 100 l Gas zwischen 0,040 u. 0,250 Carcels. (Gas. **32**. 652—59. 690—98. u. 735—39.) BODLÄNDER.

John Boeck, *Über orientalische Emaille auf Ziegeln und deren Nachbildung.* Das zur Dekoration für Denkmäler etc. bei uns verwandte Email ist dem Witterungswechsel nicht gewachsen, was wohl auf dessen Leichtflüssigkeit und auf den verwendeten porösen Thon zurückzuführen ist. Auch das in südlicheren Gegenden, wie Venedig, benutzte Email ist sehr leicht flüssig, hat aber nicht so plötzlich wechselnden Temperaturen und starken Frösten Widerstand zu leisten. Venetianisches Email hat nach SCHWARZ weiter unten angegebene Zus. Zum Teil vorzüglich erhielten sich die alten Moscheen Persiens, und war es von Bedeutung, die Zus. des alten Email kennen zu lernen. Vf. führte deshalb von denselben quantitative Analysen aus, und wurden hierbei folgende Zahlen gefunden, welche neben die von SCHWARZ gefundenen des venetianischen Emails gestellt werden.

	Venetianisches Email nach SCHWARZ		Türkisblaues Email d. Moschee u. Denkmals Schach Zende, erbaut von TIMUR
	I.	II.	
SiO_2	42,53	51,74	53,53 %
Sb_2O_5	7,25	7,91	—
PbO	32,31	19,94	17,90 „
CuO	3,70	—	3,51 „
Fe_2O_3	0,89	0,70	Fe_2O_3, Al_2O_3 3,11 „
MnO	0,22	0,42	Spur
CaO	2,72	4,42	3,00 „
MgO	0,52	0,91	0,33 „
SnO_2	—	—	6,86 „
K_2O	2,75	2,26	3,51 „
Na_2O	8,88	12,83	7,27 „
As_2O_3	—	—	Spur.

Die Zus. des zu letzterem gehörigen Thons war: 60,35 % SiO_2, 18,10 % Fe_2O_3, Al_2O_3, 14,52 % CaO, 3,72 % MgO, 2,68 % CO_2. Vf. versuchte nun, das Email nachzuahmen, und ergab sich nach folgendem Verfahren ein gutes Email: Das ganze Gemenge wird in den Schmelztiegel gebracht und so lange im Ofen gelassen, bis Glasbildung eingetreten, aber die Masse nur eben gefrittet ist. So hat das Zinnoxyd nicht Zeit, sich im Glase zu lösen. Der Tiegel wird dann sofort aus dem Feuer genommen und der Inhalt im W. abgeschreckt. Die abgeschreckte Masse wird nun gepulvert, mit W. etwas angefeuchtet und auf den Thon gebracht. In richtiger Weise aufgebrannt, ergiebt sich jetzt ein dem samarkander Email täuschend ähnliches Prod. Da beim Aufbrennen in der Muffel eine Reduktion des Blei- und Kupferoxyds durch die Feuergase erfolgt, so emaillierte Vf. den Thon in einem hessischen Tiegel. Die Technik an den Moscheen bei Samarkand ist eine verschiedene, und zwar sind die Ziegel entweder mit einem weifsen Grundemail versehen, auf welchem die farbigen

Emails aufgetragen sind, oder es ist wirkliche Mosaik vorhanden, indem die emaillierten Thonsteinchen in Gips eingesetzt sind, oder es ist durch Einritzen und nachträgliche Emaillierung eine Nachahmung von Mosaik versucht. Ein schönes türkisfarbiges Email erhält man nur bei Anwendung der gefundenen Verhältnisse von Kali, Natron und Kupferoxyd; ferner ist das untersuchte Email schwer flüssiger, als das venetianische, also widerstandsfähiger, aber wahrscheinlich immer noch allein für sich unseren Witterungseinflüssen nicht gewachsen, und müfste zur Herstellung wetterbeständiger, emaillierter Ziegel für unsere Gegenden entweder der Thon sehr fest und dicht gebrannt oder die Poren desselben durch Imprägnieren beseitigt sein. (Jpr. **40**. 158—71. 29/7. [Juli.] Braunschweig.) WACHTER.

L. Janet, *Über die Stafsfurter Salzindustrie.* Das Stafsfurter Lager besteht aus 4 Schichten, deren unterste 330 m mächtig ist und aus Steinsalz und Anhydrit besteht; darüber liegt 60 m mächtig unreineres Steinsalz und darüber eine Sulfatschicht. Diese beiden Schichten werden nicht bearbeitet. Von gröfster Wichtigkeit ist die oberste 40 m mächtige, aus den Chlorüren von Kalium, Natrium und Magnesium bestehende Schicht. Der Grubenbetrieb liefert: 1. Steinsalz, mit 94—95% Chlornatrium nebst Kali-, Kalk- und Magnesiumsalzen, welches meist nur zerkleinert und als Viehfutter und Düngemittel benutzt wird; 2. Kalisalz, bestehend aus 55 bis 60% Carnallit ($KCl + 2MgCl_2 + 12H_2O$), 20—25% Steinsalz, 15—20% Kieserit (wasserhaltiges Magnesiumsulfat) und 1—3% Stafsfurtit (Magnesiumborat und Chlormagnesium). Zur Trennung des *Chlorkaliums* löst man den Carnallit mit h. W., in welchem er bedeutend löslicher ist, als Kieserit und Steinsalz, während des Erkaltens setzt die Lsg. zuerst Chlorkalium ab. Beim Eindampfen der Mutterlauge scheidet sich Chlornatrium und Chlormagnesium nebst Calciumsulfat ab und nach dem Erkalten Chlorkalium oder bei grofsem Gehalt an Chlormagnesium Carnallit. Die Mutterlauge hiervon enthält nur noch 1—2% Chlorkalium und wird nicht weiter verarbeitet. Der in wenig W. unl. Rückstand von der ersten Operation, besonders *Kieserit* und Steinsalz enthaltend, wird noch h., bevor er W. aus der Luft aufnimmt u. sich in Bittersalz (mit 7 Mol. W.) verwandelt, mit neuen Portionen h. W. behandelt. In diesem ist er wl. und zerfällt darin in ein feines Pulver, während die übrigen Beimengungen, namentlich Steinsalz, gel. werden. Der aus den Lsgg. sich absetzende feine Kieseritschlamm wird nach dem Absaugen der Mutterlauge ausgebreitet und in Blöcke geformt, die schnell erhärten. Das Umformen des Schlammes in eine feste M. beruht auf einer Verb. des natürlichen Kieserits mit einem Äquivalent W. unter Temperaturerhöhung. Der künstliche Kieserit wird zur Darstellung von Kalium-, Barium- und Magnesiumsulfaten verwendet. (BHZ. **48**. 255 bis 258.) BODLÄNDER.

L. Janet, *Über die Stafsfurter Salzindustrie.* (Schlufs). *Bittersalz* stellt man aus dem Kieserit dar, indem man ihn behufs Wasseraufnahme lange an der Luft liegen läfst, oder indem man ihn calciniert, dadurch l. macht und aus W. auskrystallisieren läfst. Die Darst. von *Natriumsulfat* beruht auf der Umsetzung von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, welche beide in den unl. Rückständen der Kalisalzauflösungen enthalten sind; da diese Umsetzungen nur bei 5° vor sich geht, und Anwendung von Kältemaschinen das Fabrikat verteuern würde, so findet diese Fabrikation nur im Winter statt. Aus den letzten Laugen der Chlorkaliumfabrikation stellt man durch Eindampfen und Krystallisieren Chlormagnesium her, welches aber nur beschränkte Verwendung findet. Aus den zweiten Laugen von der Chlorkaliumfabrikation, welche besonders die Chlorüre des Magnesiums, Natriums und Kaliums, sowie Magnesiumsulfat und 0,10—0,55% *Brom* enthalten, gewinnt man letzteres, indem man die Lauge mit einem Gemenge von MnO_2 und H_2SO_4 versetzt und in einem steinernen Bottich destilliert. Das Destillat wird unter W. aufgefangen. Die nicht kondensierten Dämpfe werden in einem mit befeuchteten Eisendrehspänen ge-

füllten Gefäfs vollends absorbiert. Wie wohl sich die Bromide leichter zersetzen, als die Chloride, und wiewohl man mit der Destillation des Broms aufhört, ehe alles übergegangen ist, enthält das erste Destillat dennoch viel Chlor. Man destilliert Bromwasser und Eisenbromid, wobei zuerst Brom und dann ein Gemisch von diesem mit Chlor übergeht. Man erwärmt das Brom, wobei zuerst Chlorbrom übergeht, welches besonders aufgefangen wird; erst dann geht reines Brom über. Die Darst. von *Kaliumsulfat* aus dem Kainit bot Schwierigkeiten, weil der Kainit von den Gruben nicht rein geliefert werden kann, so dafs nur noch die Gewinnung aus Chlorkalium und Schwefelsäure erfolgt. Das *Kaliumcarbonat* wird nach dem LEBLANC'schen Verfahren aus Chlorkalium gewonnen; das Verfahren von ENGEL beruht darauf, dafs Kohlensäure in ein Gemisch von Chlorkalium und Magnesiaschlamm unter drei Atmosphärendruck eingepumpt wird. Das entstehende Kaliummagnesiumcarbonat wird geglüht und das Kaliumcarbonat durch Lösen in W. von der Magnesia getrennt. Magnesia und CO_2 werden aus Magnesit von Euböa gewonnen. Die Regeneration der Magnesia aus dem Chlormagnesium hat noch keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. *Borsäure* gewinnt man aus dem Stafsfurtit, indem man die Hauptmenge des Chlormagnesiums durch Behandlung mit möglichst wenig h. W. entfernt, dann mit Salzsäure versetzt und auskrystallisieren läfst; es scheidet sich zuerst reine, dann mehr verunreigte Borsäure aus. Zur Darst. von *Borax* kocht man das nach Entfernung des Chlormagnesiums aus dem Stafsfurtit verbleibende Magnesiumbromat mit Natronlauge, dekantiert von der sich ausscheidenden Magnesia und gewinnt reinen Borax durch Auskrystallisieren der Lsg. Die Stafsfurter Gruben lieferten 1884 344798 t Steinsalz, 203040 t Kainit, 979597 t Kalisalze, 12388 t Kieserit und 195 t Stafsfurtit. Aus den Kalisalzen wurden 1 12950 t Chlorkalium in Stafsfurt bereitet. Zur Hebung der sehr niedrigen Verkaufspreise haben die Stafsfurter Werke ein Verkaufssyndikat gegründet. (BHZ. **48**. 282—85.) BODLÄNDER.

B. Rösing, *Eine Abänderung des Parkesprozesses*. Vf. bespricht ein von E. HONOLD vor kurzem patentiertes Verfahren zur Werkbleientsilberung durch Zink. Diese Erfindung ist nichts als eine Umkehrung der üblichen Methode. Statt dafs das Zink in das Blei eingerührt wird, will HONOLD letzteres durch eine Schicht flüssigen Zinks hindurch fliefsen lassen. Vf. hat bereits früher das von HONOLD jetzt patentierte Verfahren in gröfseren Mafsstabe versucht, ohne indes sich eines gleich kostspieligen und unzweckmäfsigen Apparates zu bedienen. Nach den bei diesen Vers. gemachten Erfahrungen scheint es dem Vf. unwahrscheinlich, dafs die Umkehrung des Parkesprozesses Aussicht hat, denselben zu verdrängen, sollte es aber dennoch der Fall sein, dann jedenfalls nicht in dem HONOLD'schen Apparate. (ChZ. **13**. 1059. 14/8.) SACHSSE.

Das Vorgehen *der europäischen Staaten gegen das Saccharin*. Ein italienischer offizieller Bericht bespricht zunächst die Entdeckung und die Eigenschaften des Saccharins.. Wegen der Süfskraft des Saccharins fürchtete man, dafs dasselbe die Erträge aus der Zuckersteuer beeinträchtigen könne. Dafs das Saccharin für den Organismus nicht unschädlich sei, namentlich seiner antiseptischen Eigenschaften wegen, wird anerkannt. Auf der Londoner Zuckerkonferenz kam die Sache zur Sprache, ohne dafs es indes zu internationalen Abmachungen gekommen wäre. Dagegen adoptierten einige Regierungen mehr oder weniger strenge Mafsregeln, um den Konsum von Saccharin an Stelle des Zuckers zu verhindern oder zu beschränken. Im allgemeinen wurden sie aber hierzu mehr aus fiskalischen Rücksichten veranlafst als aus Furcht vor sanitären Gefahren. Prohibiert wurde zuerst die Einfuhr von Saccharin in Portugal, Frankreich und Spanien. Die spanische Regierung hat sogar verordnet, dafs jeder Ersatz des Zuckers oder der zuckerhaltigen Substanzen in Nahrungsmitteln durch das Saccharin zu bestrafen sei. Grofsbritannien verbot die Verwendung des Saccharins in der Bierbrauerei, wesentlich gestützt auf finanzielle Gründe. Holland be-

trachtet das Saccharin als Drogue und unterwirft dasselbe einem Zoll von 5% des Wertes, der sehr niedrig ist, weshalb die Erhöhung auf 60 Gulden pro kg vorgeschlagen ist. Rufsland verweist das Saccharin unter die pharmazeutischen und chemischen, nicht besonders genannten Produkte und besteuert demgemäfs niedrig. Belgien erhebt pro kg Saccharin einen Eingangszoll von 140 fr. und für alle Prodd., die davon mehr als $^1/_2$% enthalten. Die übrigen mit Saccharin versetzten Prodd. zahlen gemäfs ihrer Süfsungskraft. In Italien hat man endlich der Kammer folgenden Gesetzentwurf vorgelegt: Einfuhr und Produktion des Saccharins und saccharinhaltiger Prodd. sind für das italienische Staatsgebiet verboten. Zuwiderhandelnde unterliegen den Strafen, welche für die Kontrebande festgesetzt sind. Ein königliches Dekret wird die Normen feststellen, nach denen die Einfuhr von Saccharin für den pharmazeutischen Gebrauch stattfinden kann. (DZI. **14**. 997—99. 9/8.) SACHSSE.

Edmund O. von Lippmann, *Über einige Neuerungen in der Zuckerraffination.* Das Grundprinzip der beiden in jüngster Zeit aufgetauchten Methoden, welche sich an die Namen STEFFEN und SEYFERTH knüpfen, ist das Bestreben die Rohzucker oder Füllmassen, welchen man sich als reinen, mit Sirup durchdrängten Krystallzucker vorstellen kann, durch einen methodischen Auswaschprozefs in ihre Bestandteile zu zerlegen, und hierbei einerseits Melasse, andererseits reinen Zucker zu gewinnen, der teils direkt zum Konsum geeignet ist, teils als Rohmaterial für den Verfeinerungsprozefs dient. SEYFERTH's Verfahren beruht auf der Anwendung von Paraffinöl vom K. 220—250°. Rohzuckerfüllmasse wird in der Zentrifuge nach dem Abschleudern des Sirups direkt mit einem breiten Strahle Paraffinöl ausgedeckt, welches den Rest des den Krystallen anhaftenden Sirups so vollständig verdrängt, dafs eine Nachdecke mit W. entweder ganz unnötig ist oder sich auf ein Minimum beschränken läfst. Sirup u. Öl laufen gemeinsam in ein Bassin, in welches das Öl rasch nach oben steigt, von dem Sirup abgezogen wird und sofort wieder zu neuer Verwendung bereit ist. Den Zucker erhält man binnen 20—30 Minuten in Gestalt fast weifser, trockner Ware, der jedoch etwas Paraffinöl anhängt, dessen übler Geruch den sofortigen Konsum unmöglich macht. Durch Auflösen u. Kochen, also beim Raffinationsprozesse, verliert sich aber dieser Geruch vollständig. Der zur Raffination bestimmte Rohzucker kann ebenfalls trocken oder gemischt in Zentrifugen gefüllt u. mit Paraffinöl ausgewaschen werden, wobei gleichfalls ein hoher Prozentsatz fast reinen Krystallzuckers gewonnen wird, der als Einwurf für die Verfeinerungsarbeit dient. Der nötige Deckzucker kann auf dem nämlichen Wege hergestellt werden. Die Analyse zeigte, dafs von den Aschenbestandteilen vorzugsweise die Alkalisalze entfernt werden, indem z. B. das Verhältnis derselben zu den Kalksalzen von 100 : 5,6 auf 100 : 39,1 stieg. Dies ist jedoch deshalb unbedenklich, weil die Knochenkohle gerade für die Kalksalze ein hohes Absorptionsvermögen besitzt, und daher trotzdem schliefslich aschenarme Füllmassen gewonnen werden. Nach dem günstigen Ausfall gröfserer Verss. hat die Zuckerfabrik WAGHÄUSEL die sofortige Einführung des SEYFERTH'schen Verfahrens beschlossen.

Das STEFFEN'sche Verfahren zerlegt Rohzucker oder Füllmassen gleichfalls durch Auswaschen in weifse Ware und Sirup, bedient sich jedoch hierzu nur wss. Zuckerlsgg. verschiedener Reinheit unter Anwendung des Gegenstromprinzips. In Rübenzuckerfabriken wird direkt die Füllmasse ausgewaschen, in Raffinerien aber aufserdem noch der Rohzucker vorgereinigt und dann entweder dem üblichen Verfeinerungsprozesse zugeführt oder in Form von Füllmasse nochmals dem Waschverfahren unterworfen. (ChZ. **13**. 995—96. 31/7.) SACHSSE.

A. Borntträger, *Über die Verwertung der Weinrückstände.* IV. *Betrachtungen über die Zölle auf die rohen und raffinierten weinsäurehaltigen Rohmaterialien* (**88**. 1538). Auch die Zollverhältnisse stehen der Entwickelung der Verwertung der Weinrückstände in Italien zur Darst. von Weinsäure und Cremor tartari nicht entgegen, ebensowenig wie der Ausfuhr dieser Artikel. Flüssige und trockne Weinhefe, roher

und halb raffinierter *Weinstein* zahlen beim Ausgange aus Italien 2 Frcs. 20 Cents. Exportzoll pro 100 kg, und gehen daselbst zollfrei ein. Reiner *Cremor tartari* zahlt dort 4 Frcs., *Weinsäure* 10 Frcs., *weinsaurer Kalk* 4 Frcs., und *Brechweinstein* (als zus. Medikament betrachtet) 120 Frcs. Eingangszoll pro 100 kg, während diese Prodd. bei der Ausfuhr keinen Exportzoll entrichten. Nach einem neuen Gesetzentwurfe soll der Zoll für Weinsäure auf 15 Frcs. erhöht werden.

Bei der Einfuhr in die anderen Staaten gelten folgende Zollsätze. Trockene *Weinhefe* zahlt in Österreich, Belgien, Dänemark, Deutschland, Griechenland, England, Holland, Portugal, Rumänien, Nordamerika, die Schweiz und Schweden keinen Eingangszoll, in Spanien 10 Frcs. pro 100 kg. und in der Türkei 8% vom Werte. In Frankreich geht sie frei ein, ausgenommen diejenige von europäischem Ursprunge, welche nicht direkt vom Produktionslande eingeführt wird. Letztere zahlt 2,20 Frcs. pro 100 kg, ebenso wie gegenwärtig die italienische Weinhefe.

Rohweinstein wird im allgemeinen wie die trockene Hefe verzollt. Nur in der Schweiz zahlt er 0,20 Frcs. allgemeinen und 7 Frcs. konventionellen Zolles, in Rufsland 6,34 Frcs. und in Serbien 15 Frcs. Eingangszoll pro 100 kg.

Der *halb raffinierte Weinstein* zahlt in Rufsland 6,34 Frcs., in Serbien 15 und in Nordamerika (auch die sogen. *Hefekrystalle*, aber nicht der *Trestersweinstein*, welcher zollfrei eingeht) 45 Frcs. Einfuhrzoll pro 100 kg.

Brechweinstein zahlt in der Schweiz 2 Frcs. Eingangszoll pro 100 kg, tritt frei in Deutschland und, wenn er roh ist, auch frei in Nordamerika ein.

Raffinierter *Cremor tartari* geht frei ein in Österreich, Belgien, Frankreich, Deutschland, Norwegen, Rumänien und Schweden. Er zahlt in Dänemark 11,7 Frcs., in Rufsland 6,34, in Serbien 15, in der Schweiz 2 und in Nordamerika 69 Frcs. Eingangszoll pro 100 kg. Italienischer Cremor tartari zahlt in Frankreich augenblicklich 2,20 Frcs. pro 100 kg.

Reines *Seignettesalz* zahlt in Nordamerika 34 Frcs. pro 100 kg und in Frankreich nur das italienische Prod. 2,20 Frcs. pro 100 kg an Einfuhrzoll.

Weinsäure tritt frei ein in Belgien, Deutschland, Griechenland, England, Norwegen, Holland und Rumänien. Sie zahlt in Österreich 7,5 Frcs., in Dänemark 2,9, in Frankreich 10 (auch das italienische Prod.), in Rufsland 97,6, in Serbien 50, in Spanien 0,1, in Nordamerika 114 und in der Schweiz 2 Frcs. Eingangszoll pro 100 kg, in Portugal und Schweden 5%, in der Türkei 8% vom Werte.

Wenn man diese Zölle betrachtet, so ersieht man, dafs unter den Staaten, welche Weinsäure in grofsem Mafsstabe produzieren, nur Nordamerika einen hohen Zoll auf die Säure gesetzt hat. Dort ist die Einfuhr unmöglich gemacht. Über Rufslands Weinsäureindustrie fehlten dem Vf. die Daten. Er erachtet indessen, dafs dieselbe dort nicht bedeutend sei, aber eine grofse Zukunft haben könnte. Die Zölle, auch die hohen, in den anderen Ländern sind von untergeordneter Bedeutung, um so mehr, als die Citronensäure, der wichtigste der denkbaren Rivalen der Weinsäure eher höhere, als niedrigere Zölle als diese bezahlt.

Was die Zölle auf die übrigen Weinsäurederivate anbelangt, so sind die Schlufsfolgerungen im allgemeinen dieselben, wie die für die Weinsäure gezogenen. In Nordamerika ist die Einfuhr des Seignettesalzes unmöglich gemacht. Eine teilweise Raffination des Weinsteines ist für den Handel mit Nordamerika ausgeschlossen. Mit Hilfe dieses und ähnlicher Zölle sind die Ver. Staaten von Nordamerika dazu gelangt, sich von der fremdländischen Industrie der halb und ganz raffinierten Weinsäurederivate zu emanzipieren und im eigenen Lande diese Industrien zur Blüte zu bringen.

Raffinierten Weinstein und reine Weinsteinkrystalle kann man ebenfalls nur in Nordamerika nicht einführen.

Da für den *Brechweinstein* im allgemeinen kein Zoll gesetzt zu sein scheint, und da in Italien (z. B. in Sardinien) Antimonerze gewonnen werden, so würde sich empfehlen, jenes Salz in Italien im grofsen für den Export darzustellen. (Agpr. **3**. 689—93. 30/11.) BORNTRÄGER.

A. Bornträger, *Über die Verwertung der Weinrückstände.* V. *Bedingungen für die Industrie der weinsäurehaltigen Produkte in Italien.* Vf. macht, indem er augenblicklich von der Frage der Zölle absieht, einen Vergleich zwischen den übrigen Ländern und Italien, welches viel Rohmaterial besitzt, da es gegenwärtig das erste weinbautreibende Land der Welt ist. Aufserdem hat Italien den Vorteil des leichten Verkehrs mit Griechenland, Dalmatien, Spanien, Portugal, Algerien, Kleinasien etc. In den italienischen Seehäfen würde also das ausländische Rohmaterial, welches zollfrei eingeht, leicht zu haben sein, wenn dies aus besonderen Gründen wegen zu hohen Preises etc. für das inländische Material erschwert werden sollte. In ähnlich günstigen Verhältnissen befinden sich aufser Italien höchstens noch Frankreich, Spanien, Griechenland, Portugal und viel weniger Österreich. Dahingegen mufs England, das erste Weinsäure produzierende Land der Welt, das ganze Rohmaterial vom Auslande beziehen. Es enthält die Hauptmenge seines Bedarfes, ebenso wie Deutschland, welches ebenfalls stark vom Auslande abhängt, von Italien. Auch Frankreich hängt in dieser Hinsicht teilweise von Italien ab, weniger Österreich und die Schweiz. Italien geniefst ferner noch den grofsen Vorteil der billigeren Arbeitskraft, wenigstens in den südlichen Provinzen, gegenüber England, Deutschland, Frankreich etc. Auch das Brennmaterial kostet in Italien nicht zu viel, indem grofse Mengen billiger Braunkohlen dort vorkommen, und aufserdem in die Seehäfen englische Steinkohlen als eine Art von Ballast gebracht werden, von Schiffen, die auf der Rückreise Früchte, Erze etc. laden. Häufig versäumen es die italienischen Fabrikanten, ihre Rohmaterialien beim Einkaufe genau analysieren zu lassen, wodurch Täuschungen nicht ausgeschlossen sind. Chemiker fehlen selbst in gröfseren Fabriken nicht selten, und so verlieren denn die italienischen Fabrikanten häufig ihre grofsen Vorteile gegenüber den fremden. Zu diesen Vorteilen gehört auch die leichtere Darst. der erforderlichen Schwefelsäure (aus Schwefel).

Der Verkauf der italienischen weinsäurehaltigen Rohmaterialien (Messina, Neapel, Bari, Livorno etc.) geschieht für den Export meistens nach Graden (Prozenten) Weinsäure oder Kaliumditartrat. Die Frage über die Analyse dieser Materien verlangt noch weitere sorgfältige Studien. (Agpr. **3**. 52—55. 31/1.) BORNTRÄGER.

A. Bornträger, *Über die Verwertung der Weinrückstände.* VI. Verfasser bespricht in diesem Artikel eine Abhandlung von KÄMMER, deren Inhalt er im allgemeinen bestätigt und auch für die heutigen Verhältnisse in Italien noch zutreffend findet. Nach den offiziellen italienischen Statistiken wurden in den ersten 6 Monaten von 1887 und 1888 aus Italien 1018, resp. 1137 Quintale (Meterzentner) *Weinsäure* ausgeführt und 485, resp. 532 Quintale eingeführt. An Cremor tartari wurden im ersten Semester 1888 5 Quintale ein- und 837 Quintale ausgeführt, während dies Prod. im ersten Semester 1887 weder ein-, noch ausgeführt worden war.

Eine schwere Konkurrenz erleidet die Weinsäure von Seiten der Citronensäure, welche zeitweise weniger kostete und zu einigen Zwecken (Zeugdruckerei) geeigneter ist als jene. Auch die neuerdings in gröfserer Anzahl aufgetauchten sogen. „Weinsteinsurrogate" thun dem Verbrauche des Weinsteins Abbruch.

Was die Alkoholgewinnung aus den Trestern anbelangt, so könnte, bei Annahme von 4% A. in den Trestern und bei Annahme eines Preises von 80 Frcs. für den noch nicht versteuerten Tresterbranntwein, die italienische Weinproduktion von 1886 einem Werte von ca. 67 Millionen Frcs. entsprochen haben, sofern keine Nachweine dargestellt worden wären.

Der Gesamtwert der italienischen Weinrückstände für den Gehalt an Weinsäure und A. würde sich im Jahre 1886 auf etwa 250 Millionen Frcs. belaufen haben, sofern keine Nachweine dargestellt worden wären. Diese Zahlen zeigen einerseits die Wichtigkeit einer rationellen Verwertung der Weinrückstände für Italien und andererseits, daſs ein gröſseres Gewicht auf die völlige Extraktion der Weinsäurederivate als auf diejenige des A. zu legen ist. (Agpr. **3**. 207—12. 15/4.) BORNTRÄGER.

M. Petrowitsch, *Syrmischer Wermutwein.* Wermutwein wird in Slawonien (vgl. **87**. 174) hergestellt, indem guter Rotwein auf frische, gut ausgereifte Trauben, denen man Wermutkraut, Senfmehl und andere aromatische und gärungswidrige Körper zusetzt, gegossen und 4—5 Wochen stehen gelassen wird. Die Zus. eines Rotweins und eines daraus hergestellten Wermutweins war:

	D	A	Extrakt,	Mineralstoffe,	freie Säure,	flüchtige Säuren
Rotwein	0,9920	9,76	2,44	0,22	0,49	0,05
Wermutwein	1,0437	5,75	12,40	0,27	0,58	0,10.

	freie Säuren,	Weinstein,	Glycerin,	Zucker,
Rotwein	0,42	0,1704	0,78	—
Wermutwein	0,46	0,2832	—	10,46

	Kali,	Magnesia,	P_2O_5,	SO_3
Rotwein	0,0215	—	0,0486	—
Wermutwein	0,0222	0,0252	0,0537	0,0378.

Die Glycerinbestimmung gelang nicht beim Wermutwein, weil das Glycerin nicht rein erhalten werden konnte. (ZA. **28**. 455—56; Zombor.) BODLÄNDER.

F. Victor Kallab, *Toluylenorange, ein Ersatz für Eisenchamois und Chromorange.* Vf. beschreibt den unter diesem Namen von K. OEHLER in Offenbach in den Handel gebrachten Farbstoff. Toluylenorange zählt zu den substantiv färbenden Farbstoffen und giebt Nüancen vom zartesten „Elfenbein“ und „Crême“ beginnend bis ins tiefe Orange. Die Färbungen sind seifenecht und widerstehen der Einw. des Sonnenlichts besser als die Farbstoffe der Benzidingruppe. Das Chrysamin kann Eisenchamois nicht ganz ersetzen, da es zu wenig rötlich-gelb ist. Toluylenorange entspricht besser, auch ist dieses gegen Cu-Salze nicht so empfindlich als Chrysamin. Das Färben von „uni“ wird im Verhältnisse von 500 l W., 250 g Marseiller Seife, 1250 g phosphorsaurem Natron und der Lsg. von 25 g Toluylenorange vorgenommen. Zum Klotzen von Mittelchamois mache man die Stammfarbe: 20 g Toluylenorange G kochend gel. in 100 l W. und 200 g phosphorsaurem Natron, 50 g Marseiller Seife in 10000 g Traganthschleim 1 : 20 eingerührt und $^1/_4$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird gedrückt, resp. gepflatscht. Darauf passiert die Ware den MATHER-PLATT'schen Apparat, oder man dampft 20 Minuten schwach und wäscht. Für manche Artikel genügt es, den bedruckten Stoff wenige Stunden liegen zu lassen, und durch Kalandern fertig zu stellen. Für hellere Nüancen wird mit Verdickung, die phosphorsaures Natron und Seife enthält, koupiert. Zum Färben von Baumwolle lautet die Vorschrift obigem „uni“ Färben ähnlich, nur ist die Farbflotte konz. Das Ätzen kann gleich den übrigen Benzidinfarbstoffen mit Zinnoxydulacetat vorgenommen werden. (Mitteil. d. k. k. technol. Gewerbemuseums in Wien. 1888. **2**. 114; ChZ. **13**. Rp. 233. 17/8.) SACHSSE.

Marius Moyret, *Roso-Karmin.* Der Farbstoff dient als Ersatz von Orseilleextrakt. Er ist besser als Roccellin (Echtrot), da er sich leichter egalisiert. Besonders in der Seidenstückfärberei kommt ihm dies sehr zu statten. (Monit. d. l. teinture 1889. **14**. 161; ChZ. **13**. Rp. 233. 17/8.) SACHSSE.

L. Cassella & Co., *Neue Farbstoffe. Thioflavine.* Vff. besprechen die von ihnen erfundenen und zum Patent angemeldeten Thioflavine, gelbe Farbstoffe, die sich

durch grofse Reinheit der Nüance auszeichnen. Dieselben kommen in 2 Marken in den Handel: Thioflavin T färbt gebeizte Baumwolle und eignet sich vorzüglich zum Mischen mit anderen, namentlich basischen Farbstoffen (Farbeverfahren: Mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle wird unter Zusatz von HCl, Essigsäure oder Alaun von kalt bis 80° gefärbt, Seide färbt man auf Marseiller Seifenbad bei Kochhitze, Wolle neutral) Wasch-, Säure- und Lichtecht. Besonders wichtig für Halbseide. Thioflavin S wird nach Art der Benzidinfarben (d. i. in alkalischem Bade) auf ungebeizter Baumwolle gefärbt. Seifen- und waschecht, aber weniger lichtecht als Thioflavin T. (Centralbl. f. Textil-Ind. 1889. **20**. 665; ChZ. **13**. Rep. 233. 17/8.) SACHSSE.

Paul Baltin, *Schnelle Entwickelung mit Hydrochinon.* Um zu bewirken, dafs der Hydrochinonentwickler rascher arbeitet, verwendet man eine Lsg. von 25 g Hydrochinon in 750 ccm W., versetzt dieselbe mit 200 g Natriumsulfit, filtriert und l. 300 g Kaliumcarbonat im Filtrat auf. Verdünnt man diese Vorratslsg. mit der 5—6fachen Menge W., so erhält man einen Entwickler, der dem Eisenoxalatenwickler ungefähr gleich kommt, aber schneller arbeitet und öfter gebraucht werden kann. Als Beschleuniger dient eine 40%ige Ätzkalilsg., von der man 1—2 ccm zu je 100 ccm Entwicklerlsg. zusetzt. (PhotA. **30**. 225—27.) BODLÄNDER.

William Thomson, *Über den Heizwert von 12 Proben Kohle, verglichen mit den aus der Zusammensetzung berechneten Werten.* Die Bestimmung der Verbrennungswärme wurde in dem vom Vf. (LSJ. 1886, 558—84) angegebenen Apparat durch Verbrennung im Sauerstoffstrome vorgenommen. An dem Apparat waren einige Abänderungen vorgenommen worden. Bei der Berechnung des theoretischen Heizwertes aus den Resultaten der Elementaranalyse wurde angenommen, dafs der Sauerstoff in der Kohle mit der äquivalenten Menge Wasserstoff zu W. verbunden sei, und dieser Wasserstoff wurde von der Gesamtmenge in Abzug gebracht. Der Stickstoff wurde nicht in Berechnung gezogen. Die Unters. der 12 Proben ergab:

	C	H	O	N	S	Asche	W.	Heizwert berechnet	Heizwert gefunden
1.	88,029	4,112	1,977	0,361	0,689	3,216	1,016	8,459	8,340
2.	68,134	4,777	4,861	1,218	1,389	14,902	4,719	6,972	6,448
3.	74,464	5,105	8,251	1,528	0,492	4,086	6,074	7,430	7,069
4.	75,484	4,982	7,865	1,590	0,749	6,549	2,781	7,493	7,384
5.	72,130	4,672	6,565	1,253	0,543	12,576	2,261	7,166	6,954
6.	75,049	5,123	9,391	1,757	0,862	4,286	3,532	7,443	7,533
7.	78,930	4,304	7,239	1,565	1,041	1,961	4,360	7,778	7,465
8.	72,409	5,158	8,844	1,408	0,932	4,550	6,699	7,267	7,242
9.	69,774	4,819	12,445	1,333	1,166	3,313	7,150	6,787	7,456
10.	76,487	4,964	8,458	1,437	1,067	2,749	4,838	7,549	7,552
11.	73,913	4,858	11,320	1,668	0,681	0,960	6,600	7,176	7,417
12.	79,760	4,893	7,517	1,429	0,589	1,912	3,900	7,819	7,736

(JSI. **8**. 525—28; Manchester Section [7/5.*].) BODLÄNDER.

Roburit. Der neue Sprengstoff besteht aus Ammoniumnitrat und aus chlorierten oder nitrierten Benzolderivaten. Er kann nur durch eine Sprengkapsel von mindestens 1 g Ladung zur Explosion gebracht werden; während Stofs, Schlag, Reibung ohne Einfluís auf die Entzündung von Roburit sind. Im Feuer brennt Roburit ruhig ab, ohne zu explodieren. Roburit hat vor Dynamit den Vorzug voraus, dafs es nicht gefriert, vor allem aber, dafs es Schlagwetter und Kohlenstaub nicht entzündet. Die Sprengkraft ist dreimal so grofs wie die des Pulvers und ungefähr eben so grofs wie die des Dynamits; die Sprengwirkung ist, weil die Gasentwickelung eine langsame ist, keine zertrümmernde, wie bei Dynamit, sondern eine schiebende. (BHZ. **33**. 292—93.) BODLÄNDER.

A. Vosmaer, *Über Romit.* Dieses Sprengmittel, schwedischen Ursprungs ist ein Gemisch von Naphtalin, Paraffin, kohlensaurem und salpetersaurem Ammon, ein gelbes oder weifses Pulver, nicht empfindlich für Stofs, Feuer etc., nur explodierbar durch Knallquecksilber. Romit hat besonders für k. Klima den Vorzug, für Kälte, selbst —40°, unempfindlich zu sein. Dagegen besitzt es noch den Nachteil, keine Wärme ertragen zu können. Anscheinend wird der Sprengstoff bei etwa +30° selbstentzündlich. Der Preis beträgt fast 2 M. pro 1 kg. Über seine Wirkung, die in Magneteisensteingruben probiert wurde, macht Vf. eine Reihe von Einzelangaben, aus denen sich ergiebt, dafs 1155 kg Romit 20690,5 t Erz und Gestein ausgeworfen haben, oder 1 kg Romit 17,91 t, ein sehr gutes Resultat, das mit Dynamit kaum zu übertreffen ist. Der Romit wird fertig geliefert, so dafs in der Grube keinerlei Mischung stattzufinden hat. (ChZ. **13**. 1077. 17/8.) SACHSSE.

C. Napier Hake, *Über Sprengmittel.* Zur Bestimmung der theoretischen Wirksamkeit eines Sprengmittels mufs man das Volum und die Temperatur der entwickelten Gase und die während der Explosion durch die chemische Umsetzung frei gemachte Wärmemenge kennen. Der Druck, dem ein Sprengmittel bei der Explosion ausübt, ist von dem Volum u. der Temperatur der entwickelten Gase abhängig, die Arbeit, die es leistet, von der entwickelten Wärmemenge. Von gröfster Wichtigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Explosionswelle fortpflanzt; sie beträgt 5—6 tausend Zoll (engl.) in der Sekunde bei Schiefsbaumwolle und 500 m in der Sekunde bei Dynamit. Von der theoretischen Wirksamkeit eines Sprengmittels kommen aber nur 14—33% zur Geltung; der Verlust wird bewirkt durch unvollkommene Verbrennung, durch Kompression und chemische Veränderung der Wandungen, durch Energieverlust bei der Deformation und Erwärmung des nicht in Bewegung versetzten Materials, durch Entweichen von Gas durch das Zündloch und durch von der Explosion bewirkte Spaltrisse. Die Beständigkeit eines Sprengmittels hängt aufser von der chemischen Zus. auch von der Reinheit ab. Von den in der Praxis gebrauchten Sprengmitteln nehmen die Nitroglycerin enthaltenden den ersten Rang ein. Nitroglycerin entwickelt bei Explosion unter günstigen Bedingungen über 10000 Vol. Gas, da es im flüssigen oder halbflüssigen Zustand zu gefährlich ist, läfst man es entweder durch poröse Substanzen, die indifferent sind, wie Kieselguhr, oder durch solche, die, wie Kohle oder Kohle mit Salpeter und andere, an der Explosion teilnehmen, absorbieren. Man verhindert auch die Tendenz des Nitroglycerins, durch Stofs leicht zu explodieren, indem man 7—8% Schiefsbaumwolle darin löst und so *Sprenggelatine* herstellt. Diese ist unter gewöhnlichen Bedingungen weit weniger gegen Druck und Stofs empfindlich als Nitroglycerin und Schiefsbaumwolle für sich; bei 4° C. gefriert sie, ebenso wie das Nitroglycerin zu einer festen M. Während aber letzteres in diesem Zustande minder explosiv ist, ist die Sprenggelatine dann sehr empfindlich gegen Stofs und Druck. Besonders geeignet ist die Sprenggelatine für submarine Anwendung, weil auch nach langem Aufenthalt unter W. ihre explosiven Eigenschaften nicht vermindert werden. Von neueren Sprengmitteln haben noch allgemeine Anwendung gefunden *Carbodynamit*, in welchem 10 Teile aus Kork gewonnene Kohle 90 Teile Nitroglycerin aufsaugen, ferner *Roburit*, bestehend aus einem Gemisch von Ammoniumnitrat, Dinitrobenzol u. Chlornitrobenzol (s. o.), *Bellit* u. *Sekurit*, ebenfalls bestehend aus Nitroverbb. der aromatischen Reihe mit Ammoniumnitrat, und endlich der FAVIER'sche, aus 91½ Teilen Ammoniumnitrat und 8½ Tln. Mononitronaphtalin bestehende Sprengstoff (vgl. **89**. II. 429). (JSI. **8**. 518—25. London Section [6/5.*].) BODLÄNDER.

Fr. Knapp, *Gegenwärtiger Stand der sogenannten Mineralgerbung.* Es sind namentlich zwei Methoden, die in neuerer Zeit viel angepriesen aber auch viel verfolgt worden sind: Die Gerbung mit Dichromat und die sog. Eisengerbung. Die Chromgerbung ist nach dem Urteile des Vf. nicht im Einklange mit den ersten

Grundsätzen der Lederbereitung ein Mifskennen vom eigentlichen Wesen
Leders. Die Eisengerbung ist nach einander durch drei oder vier verschie
Phasen gegangen, denen allen das Eisensalz gemein ist, in der ältesten ohne weit
Zusatz, in den folgenden mit organischen, als Gerbstoff mit fungierenden St
(Seife, Blut etc.). Ihren wahren Wert erhielten diese verschiedenen Arten der E
gerberei erst mit der billigeren Methode der Herstellung des Eisensalzes, welche
Gestehungskosten des Eisensalzes fast auf die Hälfte herab brachte. Der Wert
Eisengerbsalzes liegt neben den chemischen, wesentlich auch in seinen physikali
Eigenschaften. Es bildet eine rotgelbe klare Lsg. stärkerer Konzentration, e
Sirup, ist völlig amorph, zu einem klaren Firnis eintrocknend. Es verhält
chemisch gegen Hautgewebe völlig indifferent, durchdringt aber dasselbe sehr
und wird ohne Zers. aufgenommen und hinreichend festgehalten. Wieviel von
Gerbsalz aufgenommen wird, hängt in erster Linie von der Konzentration der G
flüssigkeit ab, die sich bei der grofsen Löslichkeit des Salzes sehr weit treiben
Das Eisengerbsalz bietet, verglichen mit den Lohgerbstoffen, neben dem V
gröfserer Billigkeit den weiteren Vorteil einer ungewöhnlichen Schnelligkeit
Wirkung, doch ist das damit bereitete Leder nur von untergeordneter Bedeu
weil es fest und spröde ist und Neigung zum Bruche hat. Aus diesen Erfahru
ging die Idee hervor, das von der Faser der Haut aufgenommene Eisensalz
eben dieser Faser in Eisenseife zu verwandeln, die indes als nicht durchführbar
zeichnet werden mufs.

Die dritte Phase der Mineralgerbung ist die mit Eisengerbsalz und Blut. F
aufgefangenes Blut bleibt bei Zusatz einer sehr geringen Menge Soda auf lange
flüssig und giebt in diesem Zustande mit Eisengerbsalz sehr reichliche, gallert
Fällungen, die nach dem Waschen und Trocknen ganz die zarte Weiche der
gerbstoffe zeigen. Auf der Hautfaser selbst hervorgebracht, werden sie reichlich
genommen, festgehalten und sind in W. ganz unl. Nach den mit diesem Verfa
angestellten Versuchen steht es fest, dafs sich mit Eisenblutgerbung Leder
Gattungen herstellen läfst, das sich ebenso abnutzt wie lohgares Leder. Inzwis
hat die Wissenschaft nicht aufgehört, im Bereiche der billigen Stoffe nach einem
satz für die Rindengerbstoffe weiter zu forschen, und damit gelangt die Eisengerb
in ihre vierte Phase. Worin das neue Gerbmittel besteht, kann zur Zeit noch
mitgeteilt werden, da noch kein Patent darauf genommen, jedenfalls gehört da
zu den Stoffen, die der öffentliche Verkehr ohne und gegen seinen Willen
während in gröfseren Mengen hervorbringt. Der neue Stoff geht mit dem Eisenge
salz in ähnlicher Weise Verbb. ein wie das Blut, aber in einer für die Herstell
und Handhabung ungleich bequemeren Art. Besonders ausgezeichnet ist das
Gerbmittel durch die ansprechende braune Farbe des damit erzeugten Leders,
derjenigen schon sehr nahe kommt, wie sie das lohgare Leder einige Zeit nach
Gare in der Luft annimmt. Vf. schliefst mit einem rechnerischen Vergleich zwisch
der Lohgerbung und der Eisengerbung der vierten Phase, der zu Gunsten der letzte
ausfällt. (ChZ. **13**. 907. 10/7. 996—97. 31/7. 1027—28. 7/8. 1058—59. 14/8.) Sachse.

Notizen.

Curschmann, *Welchen Einfluſs hat die heutige Gesundheitslehre, besonders die neuere Auffassung des Wesens und der Verbreitung der Infektionskrankheiten auf Bau, Einrichtung und Lage der Krankenhäuser?* (DVG. **21**. 184—203. April 1889. [15/9.* 1888.] Leipzig. Vortrag 14. Versamml. d. Vereins f. öffentl. Gesundheitspflege zu Frankfurt a./M.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. **No. 13.** **28. September.**

61. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Heidelberg.

Allgemeine Sitzung 18. Sept. 1889.

Victor Meyer. Chemische Probleme der Gegenwart. Es giebt kaum eine edlere Wissenschaft als die Chemie; sie ist jedoch nicht eine Wissenschaft im höchsten Sinne des Wortes, nicht in dem Sinne, wie es die Mathematik ist. Dieses ist aber nicht als Tadel aufzufassen. Ihr weitestes Ziel ist die Erkennung der letzten Ursachen des Zusammenhanges der Dinge (Newton). Es ist schon viel gethan, es ist aber noch eine ungeheure Fülle von Arbeit zu bewältigen. Phantasie und Fiktion spielen heute in der Chemie eine gröfsere Rolle, als in anderen Wissenschaften. Das Verständnis hierfür findet man in der organischen Chemie, sie kommen der Denkarbeit zur Hülfe. So hätte KEKULÉ nicht allein auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen das erreichen können, was er erzielte, wenn er nicht auch der Spekulation Raum gelassen hätte. So ist z. B. noch kein Grund vorhanden, sicher anzunehmen, dafs es ein Phenylenoxyd giebt, wenn die Existenz des Äthylenoxyds feststeht. Redner kam nun auf die chemische Affinität und die Valenz zu sprechen und ging dann zu den Leistungen der neueren Chemiker über. Heidelberg kann sich rühmen, einen BUNSEN gehabt zu haben, der die Chemie an dieser Universität glorreich vertrat, und dessen vorzüglichste Errungenschaft es war, die Chemie weit über ihren gewöhnlichen Rahmen hinauszurücken, als er in Vereinigung mit KIRCHOFF die Spektralanalyse zum Hülfsmittel chemischer Forschung machte. Redner gab nun einen kurzen Überblick auf die seit Jahrzehnten erfolgte Entwicklung der Strukturlehre, an welcher sich der Meister der Forschung, A. W. v. HOFMANN hervorragend beteiligte. Den Übergang hierzu bahnten u. a. COOPER, KOLBE, BUTLEROW. Aufserdem erinnerte hier Redner an den Führer in dieser Reihe der Forscher, an AUGUST KEKULÉ, der die Tetravalenz des Kohlenstoffs feststellte. In der weiteren Entwicklung chemischer Anschauungen erwarben sich LE BEL und VANT' HOFF durch ihre Abhandlung: „Über die räumliche Lagerung der Atome in den Molekülen", woraus die sogenannte Stereochemie entstand, ein grofses Verdienst. Nach dieser Theorie wird die Lage der Atome des Grubengases so gedacht, dafs die vier Wasserstoffatome in den vier Ecken eines Tetraeders symmetrisch zu dem Kohlenstoffatom liegen. Als Ursache der Drehung des polarisierten Lichtes beim Durchgang durch eine Lösung eines organischen Körpers wurde das sogenannte asymmetrische Kohlenstoffatom erkannt — ein Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Atomgruppen oder Atomen in Verbindung steht. Diese Theorie der räumlichen Lagerung der Atome dehnte A. v. BAEYER auf den geschlossenen Kohlenstoffring oder auf in sich vereinigte Kohlenstoffketten aus. Es wird eine Rotation der Kohlenstoffatome um ihre Bindungsaxen angenommen, wenn diese Bindung eine sogenannte einfache ist, während bei doppelter Bindung eine solche Rotation ausgeschlossen ist.

Ein grofses Verdienst hat sich JOHANNES WISLICENUS durch seine Arbeit: „Über die Lage der Atome im Raume" und seine Unterss. zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung erworben, indem er dadurch die organische Chemie bedeutend förderte. Der zweite Satz von VANT' HOFF hat nicht immer allgemeine Gültigkeit, was mit den elektrischen Eigenschaften der Verbb. und der Atome zusammen-

hängt. Nach HELMHOLTZ ist das Atom von einer Anziehungssphäre mit positiv oder negativem elektrischen Pole umgeben. Ein Atom hängt dann mit einem an Atome zusammen, wenn der positive und negative Pol miteinander verbunden Es giebt radiale und tangentiale Bindungen der Atome, und sind die Erfor derselben die Probleme der Valenztheorie. Hinsichtlich der Substitutionstheorie u. a. zu bemerken, daſs durch Ersatz von einem Atom im Molekül durch ein an oft keine sehr groſsen Veränderungen der Eigenschaften eintreten, wie dies z. beim Thiophen der Fall ist, welches dadurch entsteht, daſs im Benzol Kohlen durch Schwefel ersetzt wird.

Von ganz besonderer Bedeutung ist das von DEMETRIUS MENDELEJEFF au stellte sogen. natürliche System der Elemente, durch welches die Existenz und Eigenschaften noch unentdeckter Grundstoffe gelehrt werden. Es läſst sich hie selbst voraussagen, an welcher Stelle des Systemes sie stehen werden; aber es uns noch das klare Verständnis für die Ursachen und den hierbei vorhandenen sammenhang. Bis jetzt sind ungefähr 70 Elemente bekannt und beschrieben. MENDELEJEFF's Theorie muſs es aber etwa = 100 Elemente geben, so daſs noch viele fehlen. Die verschiedenen Linien eines Metallspektrums könnten eine weitere Zerlegbarkeit der Stoffe schlieſsen lassen; jedoch ist eine solche legung noch nicht gelungen. Viel Neues wurde errungen, seitdem pyrochemi Forschungen angestellt worden sind. Durch die gasometrischen Unterss. von ganischen Elementen wurde z. B. festgestellt, daſs das Molekül Quecksilber einato ist, während z. B. Chlor- und Brommoleküle zweiatomig sind, also in zwei At gespalten werden. Diese Probleme finden aber bis jetzt noch ihre Grenze, weil zu diesen Unterss. anwendbaren Gefäſse nur eine Temperatur bis zu 1700° aushal Würden wir Gefäſse haben, mit welchen man mit dem Erhitzen bis zu 2000—30 gehen könnte, so wäre unsere Erkenntnis in dieser Beziehung wahrscheinlich sch weiter gediehen.

Nach weiteren Unterss. VAN T'HOFF's verhalten sich verd. Lsgg. ganz wie G und läſst sich sonach die Molekulargröſse der Stoffe bestimmen, wenn diese in L sind, und zwar im Falle Lsgg. verschiedener Körper in denselben Fll., in gleich Raume (gleiche Anzahl von Molekülen), bei gleichem osmotischem Drucke, gleich Dampfdrucke und gleichem Gefrierpunkte vorhanden sind. Redner kommt des w teren auf die Arbeiten von CLAUSIUS, von SWANTE ARRHENIUS zu sprechen, d welche u. a. erwiesen wurde, daſs in Lsgg. nicht Moleküle, sondern einzelne Atom z. B. bei Kochsalzlösung Chlor- und Natriumatome, anzunehmen sind. So schreit die physikalische Chemie immer vorwärts, das Studium des Zusammenhanges zwische physikalischen Eigenschaften und chemischer Struktur wird immer mehr ausgebreitet, die physikalische Chemie gewinnt einen immer gröſseren Einfluſs auf die allgemein Chemie, und wenn auch hier und da Irrtümer vorhanden sind, so wäre es doch zu beklagen, wenn das Interesse für die physikalische Chemie abgeschwächt würde.

Redner wendete sich nun hinsichtlich der organischen Chemie zu den Arbeit u. a. von GRÄBE, LIEBERMANN, EMIL FISCHER und kommt am Schlusse zu dem Resultat, daſs wir trotz all' der Forschungen noch nicht so weit sind, in die Assimilationsvorgänge bei den Pflanzen einen tieferen Einblick gewonnen zu haben. Ob wir je dahin gelangen und so im stande sein werden, im Laboratorium dieselben zu verfolgen, hängt von noch aufzufindenden neuen Methoden ab. Der heutige Chemiker erstreckt in Bezug auf feste Körper seine Unterss. auf krystallisierte Substanzen, während amorphe wegen der Unsicherheit der Reinheit notgedrungen bei Seite gesetzt werden; diese amorphen Substanzen haben aber dasselbe Anrecht, untersucht zu werden. Sind derartige Methoden gefunden, so bietet sich der chemischen Arbeit ein weites, neues Feld, und erinnert hier Redner nur an die Erforschung der Zus der Blumenfarbstoffe.

Auch in der Mineralchemie sind noch viele Fragen vorhanden, welche der Lsg. harren. So sind wir z. B. aufser Stande, die Methode der Spaltung auf die Mineralien auszudehnen. Wir kennen nicht ihre Molekulargröfse, selbst nicht die der einfachsten Mineralien, wie z. B. der Kieselsäure, von der wir ja sicher wissen, dafs ihr Molekül nicht einfach SiO_2, sondern ein Multiplum davon ist; den Faktor aber zu finden, mit welchem SiO_2 zu multiplizieren ist, sind wir bis jetzt noch nicht im stande.

Des weiteren wirft Redner ein Streiflicht auf die Anwendung der Chemie in den Gewerben, auf die Teerfarbstoffe, welche die Blumenpracht übertreffen; ferner wird auf die Heilkunde hingewiesen, welche durch die Chemie eine grofse Unterstützung erfahren hat, indem synthetisch dargestellte chemische Präparate z. B. fieberstillend wirken, wie das Antipyrin. Vielleicht gelingt es noch, ein Präparat zu verfertigen, welches nicht blofs das Fieber verringert, sondern dasselbe ganz aufhebt. Die chem. Grofsindustrie zeigt uns so recht, dafs das Leben ein Kampf ist, wo das Gute durch Besseres verdrängt wird. Man braucht hier nur an die SOLVAY'sche Ammoniaksodafabrikation zu denken, welche die alte LELANG'sche Methode aus dem Felde schlug, oder an die neue Methode der Chlorbereitung, oder an die Neuerungen in der Eisenindustrie, nämlich an das THOMAS'sche Verfahren der Entphosphorung des Roheisens, welches auch eine Anwendung einer chemischen Rk. auf grofsindustrielle Vorgänge ist. — Durch den Einfluſs der Chemie auf den Ackerbau finden wir eine wahre Gewinnung von Brot aus Stein (künstliche Düngemittel). — In weiterer Entfernung steht das chemische Problem, aus Kohlensäure und Wasser Stärke zu erzeugen, dessen Lsg. und Verwirklichung der ganzen Menschheit zum Wohle gereichen wird. Die Holzfaser hat dieselbe Zus. wie die Stärke, so dafs man vielleicht später aus Cellulose Stärke erzeugt und so eine unermefsliche Quelle menschlicher Nahrung schafft, wenn man bedenkt, wieviel Holzfaser die ausgedehnten Waldungen bergen. Ist man dann im stande auch noch Pflanzeneiweifs synthetisch herzustellen, so ist die Brotfrage gelöst, u. können die Äcker durch chemische Fabriken ersetzt werden. Die Erfolge, welche bis jetzt erreicht sind und noch bevorstehen, vermögen jedoch nicht den Blick von den letzten Aufgaben der Chemie abzulenken. Die Natur ist noch nicht von uns begriffen, ehe wir nicht im stande sind, ihre Erscheinungen auf einfache, mathematische Dinge und Bewegungen zurückführen zu können. Wiedervereinigt mit der Schwester, der Physik, wird die Chemie sicheren Schrittes ihre Pfade ziehen.

WACHTER.

Abteilung für Pharmacie.

Sitzung vom 18. Sept. 1889.

Eugen Dieterich, Helfenberg. *Elektrischer Gebläseapparat.* Der Apparat besteht aus einem Gebläse, das durch einen elektrischen Strom getrieben wird. Ein Elektromagnet setzt einen Blasebalg in Funktion, letzterer wird mit einer vom Vortragenden an einer Zeichnung kurz erläuterten Benzinlampe in Verbindung gebracht. Der in die Lampe eingedrückte Luftstrom reifst den Benzindampf in die Höhe, mischt sich gründlich mit diesem und erzeugt beim Anzünden eine farblose Flamme. Man kann den Benzinbrenner sowohl als Ersatz für den Bunsenbrenner, als auch zur Erzeugung einer Stichflamme benutzen. Der Vortragende zeigt, wie durch diese Stichflamme Kupferdraht zum Schmelzen gebracht werden kann, eine Platinspirale in helle Rotglut gerät und ein Stückchen Kreide weifs glüht. Der Apparat ist vom Mitarbeiter des Vortragenden, BARTELS, angefertigt und wird von KÄHLER und MARTINI in den Handel gebracht.

PROSKAUER.

H. Beckurts, Braunschweig. *Ursache des moiréeartigen Beschlages an der Innenwand von Konservebüchsen.* Spargelkonserven, welche kurz nach ihrer Konservierung verdorben waren, wurden dem Vortragenden übergeben mit dem Auftrage, nach dem Grunde des schnellen Verderbens zu forschen. Hierbei zeigte sich auf der Innenwand der Büchsen, die aus verzinntem Eisenbleche hergestellt waren, ein bräunlicher, moiréeartiger Beschlag. Anfangs wurde die Ursache des Verderbens in der Verwendung von denaturiertem Spiritus gesucht, in welchem das zum Löten erforderliche Kolophonium aufgelöst worden war. In der That konnte in den Spargelkonserven Pyridin aufgefunden werden. Dieser Grund für die schnelle Verderbnis erwies sich aber in der Folge für irrig. Während der Unters. fiel nun der erwähnte Beschlag auf, der besonders in solchen Konserven vorhanden war, welche mehr oder minder in Zers. übergegangen waren. Auch bei einigen noch unzers. erscheinenden Spargelkonserven war ein solcher Beschlag sichtbar. Letzterer erwies sich als Zinnsulfür: er löste sich nämlich in Schwefelammonium auf und liefs sich durch Säuren als gelbes Sulfid abscheiden. Reibt man den Beschlag mit Watte ab, behandelt die schwarz gewordene Watte mit HCl und läfst das sich entwickelnde Gas auf Silbernitrat einwirken, so kann man die gelbe Verb. von Silbersulfid mit Silbernitrat wahrnehmen. NEHRING fand in den fraglichen Konserven in 500 g 0,186, 0,134 und 0,266 g Zinnsulfür, und zwar enthielten davon den bei weitem gröfsten Teil die Spargel selbst, weniger die Brühe.

Im Anschlusse an diese Unterss. hat der Vortragende noch die Frage zu beantworten gesucht, ob kochsalzhaltige Lsgg. im stande sind, Zinn aus verzinntem Eisenbleche aufzulösen. Wurden 25 g verzinntes Eisenblech $^1/_2$ Stde. lang mit einer einprozentigen NaCl-Lsg. gekocht, so enthielt diese 0,027 g Sn, eine 3%ige 0,01 g und eine 10%ige gar 0,2685 g Sn. Daraus mufs gefolgert werden, dafs Konserven Zinn enthalten müssen, sobald sie mit Kochsalz eingekocht werden. Spargel müsse man ohne dieses Salz konservieren. Die oben erwähnten Spargel waren solche, welche während des heifsen Sommers gelegen hatten, woraus sich ergiebt, dafs man Spargel schnell einlegen müsse. Der zur Bild. des Zinnsulfürs erforderliche Schwefel stammt aus den bereits in Zers. übergegangenen Albuminen her. Dieses wird bei den fabrikmäfsig hergestellten Konserven wohl fast immer der Fall sein.

Häufig dürfte es ferner noch darauf ankommen, festzustellen, welchen Bleigehalt das zur Verzinnung verwandte Zinn besessen habe. Hierzu behandle man das Büchsenmaterial mit verd. Salzsäure, bis Lsg. des Zinns erfolgt ist, giefst die Lsg. ab, oxydiert mit Bromwasser das Zinnchlorür und $FeCl_2$, behandle sie mit Schwefelnatriumlsg., wobei Blei und Eisen gefällt wird und das Zinn gelöst bleibt. Man verfährt dann weiter in bekannter Weise. Man beachte auch, dafs so wenig als möglich Eisen mit gelöst wird. Dieses umständliche Verfahren ist deshalb notwendig, weil NEHRING im Laboratorium des Vortragenden beobachtet hat, dafs bei Ggw. von Eisen Zinn von Salpetersäure nicht quantitativ als Metazinnsäure abgeschieden, sondern zum Teil gelöst bleibt; aus der Lsg. scheidet Zusatz von Schwefelsäure dann Metazinnsäure ab, und kann dieser Nd. zu Täuschungen Veranlassung geben.

Eine Diskussion fand über diesen Gegenstand nicht statt, nur bemerkte **Mylius**, dafs er einen ähnlichen Beschlag bei Büchsen mit Hummerkonserven beobachtet habe.

PROSKAUER.

H. Beckurts, *Über eine Ptomaïnvergiftung.* Nach dem Genusse eines zum Teil schon in Verderben übergegangenen Schinkens starben zwei Personen. Die Vergiftungserscheinungen zeigten sich in Lähmungen; Schlucken und die Sprache waren erschwert, und der Tod erfolgte durch Erstickung. Redner hat den Schinken nach der BRIEGER'schen Methode auf Ptomaïne untersucht und eine Base isoliert, die sich aber als das unschädliche *Neuridin* erwies. Wahrscheinlich enthielten die verzehrten Schinkenteile giftige Ptomaïne.

PROSKAUER.

H. Beckurts, *Pharmazeutische Mitteilungen.* 1. Eine Sorte *Ferrum reductum* bläute rotes Lackmuspapier stark und enthielt 2,1% Natriumcarbonat. Deshalb liefs der Vortragende durch NEHRING einige Sorten des Präparates aus Apotheken ankaufen und untersuchen. Viele dieser Sorten ergaben ebenfalls eine alkal. Rk. und enthielten verschiedene Mengen von kohlensaurem Natron. Daher müsse man neben den von der Pharmakopöe angegebenen Forderungen auch noch die an Ferrum reductum stellen, dafs dasselbe nicht alkal. reagiere.

Auf Interpellation erklärt BECKURTS, dafs das Eisen wahrscheinlich aus Eisenhydroxyd hergestellt war, welches mittels Natriumhydrat und nicht mit Ammoniak gefällt war.

2. Von *Ameisenspiritus* fordert die Pharmakopöe, dafs derselbe mit Bleilsg. sofort einen Nd. von Bleiformiat liefere. Einige untersuchten Sorten des Präparates lieferten diesen Nd. nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. BISCHOF fand nun im Laboratorium des Redners, dafs sich im Ameisenspiritus ein Teil der Ameisensäure in Ameisensäureäther umgewandelt hatte. Wie Verss. erwiesen, hat diese Umwandlung schon nach vier Wochen ihr Maximum erreicht, und scheint ein Teil der Ameisensäure durch den Sauerstoff der Luft sogar in CO_2 und H_2O übergeführt worden zu sein.

HIRSCH macht den Vorredner darauf aufmerksam, dafs das schnelle Erscheinen des Bleiniederschlages von der Temperatur abhängig sei. Bei 10° erscheint der Nd. sofort, bei 15—20° erst nach Stunden oder Tagen. Auch ist der Nd. so durchsichtig krystallisiert, dafs man ihn nicht wahrnimmt. BECKURTS führt dem gegenüber an, dafs bei seinen Verss. auf die Temperatur Rücksicht genommen wurde. Auch erwähnt er, dafs durch die Bleilsg. eine Zers. des Ä. nicht stattgefunden habe.

3. *Bestimmung des Verhältnisses vom Strychnin zum Brucin in den Strychnospräparaten.* Der Vortragende hat früher bereits ein Verfahren zur Trennung dieser beiden Alkaloide angegeben, welches darauf beruht, dafs aus salzsaurer Lsg. das Strychnin mit Ferrocyankalium als saures Strychninferrocyanid $C_{21}H_{22}N_2O_2.H_4FeC_6$ gefällt wird, während die entsprechende Brucinverb. löslich ist. Die Bestimmung läfst sich mafsanalytisch ausführen. Die Resultate sind gute. Auch KREMEL berichtete in der PP. über diese Methode, welche ihn befriedigt hat; er fand in einem Extractum Strychni 7,3% Strychnin und 14,28% Brucin. Dieses Resultat stimmt aber nicht mit dem vom Redner erzielten überein. Deshalb veranlasste er Herrn HOLST, diese Frage aufzunehmen. Der mit Chlf. ausgeschüttelte Alkaloidgehalt wurde an $^1/_{10}$ Normalsalzsäure gebunden u. durch Zurücktitrieren mit $^1/_{100}$ Normalalkali die Gesamtmenge der Alkaloide bestimmt. Da diese Lsg. aber nicht rein genug ist, um mit Ferrocyankalium behandelt zu werden, wurde sie wieder mit NH_3 eingedampft, mit A. aufgenommen, diese Lsg. wieder eingedampft und schliefslich mit Chlf. ausgeschüttelt. Nachdem das Chlf. entfernt worden war, wurde die Gesamtmenge der Alkaloide wieder bestimmt, indem sie an $^1/_{10}$ Normal-HCl gebunden und die nicht neutralisierte Säure mit $^1/_{100}$ Normalalkali titrimetrisch festgestellt wurde. Dann fand wieder Ansäuerung mit HCl und Fällung mit Ferrocyankalium in oben erwähnter Weise, also titrimetrisch, statt.

Diese Methode gestattet also 1. den Gesamtgehalt des Brucins und Strychnins festzustellen und 2. wird das Verhältnis beider Alkaloide an Strychnosextrakt, welches sich während der angeführten Operationen nicht ändert, bestimmt. Dafs dieses möglich ist, beweisen viele Kontrolanalysen. In 5 Extrakten war dieses Verhältnis von 42 : 58, bezw. 54 : 46 Strychnin : Brucin.

4. *Alkaloidgehalt der Brechnüsse.* Die Alkaloide wurden durch A. und Chlf. ausgezogen und nach der Methode von DIETERICH mit Kalk und Chlf. bestimmt. Kalk wirkt nicht auf das Brucin ein. Bombaybrechnüsse ergaben 2,8%, Calcutta 3,1% Alkaloid. Die Unterss. von KOBELES können auf Genauigkeit keinen

Anspruch machen, da derselbe entölte Samen zu diesen Unterss. verwendet hatte, und Fette Alkaloide aufzulösen im stande sind. KOBELES hat ferner mit MAYER'schen Reagens titriert und auch dieses lieferte aus vielen Gründen ungenaue Zahlen. Daher stimmen auch die Unterss. von KOBELES mit denen des Redners nicht überein.

5. *Alkaloidbestimmungen in chlorophyllhaltigen* Extrakten bieten gewisse Schwierigkeiten, und ist es daher notwendig, das Chlorophyll zu entfernen. Dieses geschieht am besten durch Fällung mittels Barytwassers aus alkoh. Lsg. Es bildet sich dabei das in A. unl. cyanophyllinsaure Barium. Man l. die Extrakte in 50 ccm A. und versetzt mit Barytwasser, fällt mit A. auf ein bestimmtes Vol. auf und nimmt dann einen aliquoten Teil der Lsg. zur Alkaloidbestimmung. Sog. „trockne Extrakte", die also einen Zusatz von Süfsholzpulver erhalten haben, müssen bei der Alkaloidbestimmung ebenfalls mit Barytwasser behandelt werden. Sonst geht das Glycirrhizin, das mit Barium ein unl. Salz bildet, mit in das Chlf. hinein.

Salzer fragt an, ob überhaupt die Pharmakopoe für die Extrakte einen Chlorophyllgehalt zulasse und ob man nicht durch Erwärmen auf 70° das Chlorophyll auch entfernen könne. Letzteres wird von **Dieterich** bejaht, über ersteren Punkt scheint Klarheit nicht vorhanden zu sein. **Hirsch** führt hierzu an, dafs man in England das durch Erwärmen ausgeschiedene Chlorophyll durch Zusatz von letzterem wieder ersetze. PROSKAUER.

C. Neuss, 1. *Über Bittermandelwasser.* Der Vortrag enthält das bereits vom Redner früher publizierte (**89.** I. 386. 488) und eine Widerlegung der anderen Auslegungen für die Bildung des Morphin-Nd. darin.

2. *Die Haltbarkeit der Jodoform-ätherischen Lösung* ist vorzüglich bedingt durch die Reinheit der Materialien. Chemisch reines Jodoform hält sich in chemisch reinem Ä. sehr lange. (Vgl. **89.** I 385.) PROSKAUER.

E. Holdermann (Lichtenthal), *Über Morphin.* Redner suchte festzustellen a. ob sich auf den Reduktionswert des Morphins eine Bestimmung desselben gründen lasse und b. ob aus dem Verbrauch eines Oxydationsmittels, welches auf Morphin einwirkt, sich Schlüsse auf die Veränderung des Alkaloides, bezw. auf die Feststellung seiner Quantität ziehen lassen.

Zunächst wurde das Verhalten des Morphins der Jodsäure gegenüber studiert, indem Jodsäure in bekannten Mengen mit Lsgg. von Morphin von bekanntem Gehalt bald in der Kälte, bald in der Wärme zusammengebracht wurden. Das ausgeschiedene Jod sollte mit SO_2 u. Stärke als Indikator bestimmt werden. Dabei zeigte es sich aber, dafs die auf Zusatz von SO_2 eingetretene Entfärbung wieder verschwand und die Fl. sich nach einiger Zeit wieder bläute. Dieses Farbenspiel wiederholte sich, so oft von neuem SO_2 bis zur Entfärbung zugesetzt worden war. Es war dabei auffallend, dafs das Wiedereintreten der Bläuung nicht immer in denselben Zeitintervallen stattfand; nach dem ersten Zusatz der SO_2 zeigte sie sich langsamer, als bei den späteren Zusätzen. Diese Erscheinung kann Redner sich nicht erklären. Der Luftzutritt war ausgeschlossen; Licht scheint allerdings mit von Einfluſs auf das Wiedererscheinen der blauen Farbe zu sein.

Vf. suchte sodann die Einw. jenes Oxydationsmittels in statu nascendi auf das Morphin näher zu studieren und zwar benutzte er dazu das aus Kaliumdichromat und Salzsäure entwickelte Chlor. Die Reagentien waren vorher gereinigt worden u. wurden für die Verss. ebenso wie das Morphin in abgewogenen Mengen angewandt. Das Chlor wurde in Jodkaliumlsg. absorbiert und das frei gewordene Jod titrimetrisch mit Thiosulfat bestimmt. Es zeigte sich, dafs die Menge des freigemachten Jods, bezw. entwickelten Chlors eine geringere war, sobald Morphin sich beim Gemenge von Kaliumdichromat und Salzsäure befand. Diese Jodverminderung war beim Arbeiten unter den nämlichen Bedingungen bei der gleichen Morphinmenge stets eine konstante, so dafs sich dadurch der „Reduktionswert" des Morphins ermitteln liefs.

Abgewogene Menge von Kaliumdichromat.	Das daraus berechnete Jod soll betragen.	Das bei der Destillation ausgeschiedene Jod hat betragen.	Joddifferenz.	Angewandte Menge Morphin.	Molekular, resp. Atomgewichtsberechnung.	Atom-, resp. Molekulargewicht.	Molekular-Quotienten.	Einfachstes Molekularverhältnis.
0,4540	1,17359	0,36576	0,80783	0,1138	Mo = 0,1135 Jod = 0,80783	: 303 = : 127 =	3746 : 3746 63600 : 3746	= 1 = 17 1 : 17
0,6638	1,71592	0,588645	1,127278	0,1425	Mo = 0,1425 Jod = 1,127278	: 303 = : 127 =	4703 : 4703 88770 : 4703	= 1 = 18,88 1 : 19
0,720	1,8612	1,077595	0,7846	0,0985	Mo = 0,7846 Jod = 0,7846	: 303 = : 127 =	325 : 325 6180 : 323	= 1 = 19 1 : 19
0,3826	0,94222	0,298	0,644	0,0809	Mo = 0,0809 Jod = 0,644	: 303 = : 127 =	267 : 267 5070 : 267	= 1 = 18,98 1 : 19
0,951	2,458	1,451	1,007	0,1211	Mo = 0,1211 Jod = 1,007	: 303 = : 127 =	3996 : 3996 79000 : 3996	= 1 = 19,9 1 : 19
0,9701	2,507	1,221	1,286	0,1632	Mo = 0,1632 Jod = 1,286	: 303 = : 127 =	5386 : 5386 101260 : 5386	= 1 = 19 1 : 19
0,8361	2,1613	1,034	1,1273	0,1425	Mo = 0,1425 Jod = 1,1273	: 303 = : 127 =	4703 : 4703 88770 : 4703	= 1 = 18,88 1 : 99

1 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung, äquivalent 0,0049133 Kaliumdichromat.
1 ccm $^1/_{10}$ Normalthiosulfatdiff. äquivalent 0,0015947 Morph. pur.
1 ccm $^1/_{10}$ Normalthiosulfatdiff. äquivalent 0,0019737 Morph. mur.

Mo in der 6. Columne bedeutet Morphin.

1 cgr. Mo macht 0,07964 (also etwa das 8fache) Jod latent
1 „ „ erfordert 0,031 g Kaliumdichromat (also es ist mindestens das 4—5fache zu nehmen).
1 Gewichtsteil Kaliumdichromat erfordert 6,93 Teile 25% HCl (also mindestens das 10fache zu nehmen).
Kaliumdichromat rechnet sich auf Jod, um durch den Quotienten: $\frac{762}{249,8} = 2,585$.
Kaliumdichromat rechnet sich direkt auf $^1/_{10}$ ccm Thiosulfat um durch die Multiplication mit $\frac{2,585}{0,0127} = 203,15$.

Über diese Versuche giebt die obige Tabelle Auskunft, aus der hervorgeht, daſs auf 1 Mol. Morphin 19 Atome Jod kommen. Die am Fuſse der Tabelle aufgeführte Berechnung stützt sich auf die Formel:

$$\underset{249,8}{K_2Cr_2O_7} + 4HCl = 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O + \underset{762}{6Cl}, \text{ bezw. } 6J,$$

und zeigt, daſs man mit Hilfe dieser Rk. das Morphin bestimmen kann. Die Menge der Reagentien finden sich ebenfalls am Fuſse der Tabelle angeführt. Bedeutet a die Menge des Kaliumdichromats, t die Kubikzentimeter Jod, welche durch das Chlor frei werden, wenn kein Morphin vorhanden ist und t_1 die Kubikzentimeter Jod, welche bei Ggw. von Jod frei gemacht worden sind, so berechnet sich der Morphingehalt nach der Formel: $a(t-t_1) \times 203,15$.

Kontrolbestimmungen mit reinem Morphinlsgg. gaben befriegende Resultate, und muſs noch festgestellt werden, ob sich die Methode für die Bestimmung das Morphins in Gemischen wie Opium eigne. — Die aus dem Morphin und Chlor entstehenden Prodd. konnten nicht isoliert werden.

Mylius macht den Redner aufmerksam, daſs man auch die Rk. des Morphins auf Jodsäure benutzen könne, nur müsse man die SO_2 nicht zusetzen, wenn Jodsäure sich in der Fl. befinde. Man soll das Jod mit CS_2 ausschütteln und in der CS_2-Lsg.

mit SO_2 titrieren. Die Rückstandsprodd. waren gewiss chlorierte Phenole und sind bei den Isolierungsverss. in Lsg. verblieben und so dem Vorredner entgangen. — Hierauf erwidert HOLDERMANN, dafs es ihm zwar geglückt sei, harzartige Prodd. zu erhalten, die sich aber nicht in Krystalle umwandeln liefsen.

Klein erkundigt sich, ob nicht die Zeitdauer der Destillation von Einfluſs auf das Verhältnis 1 : 19 sei, worauf HOLDERMANN erwidert, daſs letzteres nur unter den von ihm angeführten Bedingungen ermittelt worden sei. PROSKAUER.

Abteilung für Hygiene.

Sitzung vom 18. Sept. 1889.

F. Král, *Über expedite Herstellung einiger fester durchsichtiger Nährböden und Demonstration eines bakteriologischen Museums.* Um Konstanz der Wachstumserscheinungen von Bakterien zu erlangen, ist es notwendig, künstliche Nährböden von konstanter Zus. herzustellen. Der Redner beschreibt die Herstellung eines Reisnährbodens aus 100 g Reispulver und 1 l Molke, welcher eine rein weiſse Farbe hat und sich für die Ernährung vieler Bakterien als sehr geeignet erwies. Auch Weizenmehl, welches nach dem Erhitzen auf einer Glasplatte mit kochsalzhaltigem W. angerührt wird, giebt ein gutes festes Nährmedium. Dann kann man Fleischpulver, das aus bei 40—50° mit Hilfe eines trockenen Luftstromes getrocknetem Fleische hergestellt und mit Fleischbrühe übergossen wird, benutzen. Redner demonstriert dann seine Dauerpräparate (bakteriologisches Museum, cfr. SOYKA und KRÁL 88. 66 und beschreibt die Herstellung derselben. PROSKAUER.

Bernheim, *Sind die Flufsverunreinigungen durch grofse Städte an einer erhöhten Sterblichkeitsintensität dicht unterhalb derselben statistisch nachzuweisen?* Die Schwemmkanalisation verunreinigt die Flüsse. Die chemische Unters. giebt für die Gröſse der Flufsverunreinigung keine positiven Werte an die Hand, wichtiger ist die Ermittelung der suspendierten Stoffe, die sich sedimentieren, aber auch an das Ufer fortgetrieben werden können, dort eintrocknen und verstäuben und so zu Infektionen führen können. Redner legt nun die Gesichtspunkte dar, wie man auf statitischem Wege die Gesundheitsschädigung durch die Flufsverunreinigung feststellen könne, indem er als Beispiel Altona, das an an einem verunreinigten Flufsufer liegt, mit Bremen bezüglich der Sterblichkeitsintensität vergleicht. Die gröſsere Sterblichkeit in Altona ist durch Infektionskrankheiten (namentlich Typhus) bedingt.

Es erhebt sich eine Diskussion, die aber nur das statistische Material betrifft. PROSKAUER.

Sonnenberger, *Die Entstehung und Verbreitung der Krankheiten durch Milch.* Der Vortrag bietet nichts neues, sondern enthielt nur eine Aufzählung von bereits bekannten Gründen, weshalb die Milch schädlich wirken könne: 1. Schlechte Beschaffenheit des Milchviehes (krankes Vieh), 2. Art der Fütterung, 3. fehlerhafte Aufbewahrung u. Behandlung der Milch, 4. Milch aus verseuchten Ställen. Besonderen Nachdruck legt Vf. auf das Futter, das eventuell mit giftigen Unkrautsamen vermischt sein kann, z. B. mit Herbstzeitlose; das Alkaloid geht in die Milch über und kann zu Vergiftungen Veranlassungen geben. Die Cholera nostras der Kinder kann als Kombination einer durch Bakterien und pflanzliche Gifte erzeugten Krankheit angesehen werden. Als geeignete Maſsregel zur Verhütung von Krankheiten durch Milch bezeichnet Vf. u. a. Dingen die Belehrung des Publikums.

Die Diskussion bot nichts von Interesse. PROSKAUER.

Übersichten.*)

Organische Chemie.

Die Zuckerarten von **Wilhelm Wislicenus**. Ein Überblick über die Zuckerarten bietet heute ein wesentlich anderes Bild als vor etwa $2^1/_2$ Jahren. Neue hierher gehörige Verbb. sind entdeckt worden und dafür andere aus der Litteratur verschwunden; neue Methoden sind aufgefunden worden, welche für die Erforschung des experimentell so schwierig zu bearbeitenden Gebietes von grofser Wichtigkeit sind, und insbesondere hat zum ersten Male die Synthese einen vollen Erfolg aufzuweisen.

Unter dem Namen *„Zuckerarten"* fafst man einige Unterabteilungen der Kohlenhydratgruppe zusammen. Zu den *wahren Zuckerarten* oder *Glykosen* soll man nach E. Fischer (**87**. 639) nur diejenigen Substanzen rechnen, welche die Zus. $C_6H_{12}O_6$ haben, Fehling'sche Lsg. reduzieren und mit Phenylhydrazin Osazone (s. u.) liefern. Diese beiden Rkk. sind den Aldehyd- und Ketonalkoholen eigentümlich, welche die Alkohol- und die Carbonylgruppe benachbart enthalten (>C(OH)—CO—). Tollens schlägt in seinem Handbuch der Kohlenhydrate (Breslau 1888 Seite 16) dafür den Namen *„Monosaccharide"* vor. Zu denselben gehören ohne Zweifel die *Dextrose* (Traubenzucker), *Lävulose* (Fruchtzucker), *Galaktose*, *Sorbose* (Sorbin), die neuentdeckte *Mannose* und der synthetische Zucker, die *Akrose*. Es sind nun Verbb. bekannt, welche sich bei anderer Zus. in ihren Rkk. genau wie diese wahren Zuckerarten verhalten u. vielleicht nur durch den Mangel der Gärfähigkeit von ihnen unterschieden sind. Hierzu zählen die *Rhamnose* (*Isoduloit*), $C_6H_{12}O_5.H_2O$ (Rayman **87**. 621. 717; **88**. 1080; Herzig **87**. 782; Fischer u. Tafel **87**. 691; **88**. 1057), die *Arabinose*, $C_5H_{10}O_5$ (Kiliani **87**. 334. 461), die *Xylose* (Holzzucker), $C_5H_{10}O_5$; die *Erythrose*, $C_4H_8O_4$, u. die *Glycerose*, $C_3H_6O_3$. Die *Formose* ist ein Gemisch mehrerer zum Teil noch unbekannter Substanzen vom Charakter der Zuckerarten.

Man hat früher einige Verbb., welche die Formel $C_6H_{12}O_6$ und einen süfsen Geschmack besitzen, beim Traubenzucker mit aufgeführt; da ihnen jedoch die erwähnten Rkk. fehlen, so kann man sie nicht mehr zu den Zuckerarten rechnen. Diese sind der *Inosit* und die *Dambose*. Nach Maquenne (**87**. 219. 239. 847. 984. 1251) ist ersterer Hexaoxyhexahydrobenzol, und letztere ist mit dem Inosit identisch (**87**. 925. 1025). *Phlorose* und *Crocose* sind mit der Dextrose identisch (E. Fischer **88**. 574; Rennie **87**. 800).

In die Klasse der Zuckerarten, zu welcher der Rohrzucker gehört, und die gewöhnlich als *Saccharosen* bezeichnet werden, sind nach E. Fischer (B. **20**. 834) alle Verbb. von der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11}$ aufzunehmen, welche durch verd. Säuren in die einfachen Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ zerlegt werden. Sie sind Anhydride der Glykosen, teilweise reduzieren sie Fehling'sche Lsg. und geben Osazone (Maltose, Milchzucker), teilweise nicht (Rohrzucker). Tollens (Handbuch) nennt diese Zuckerarten *Disaccharide* u. wünscht die Scheibler'schen Namen *Maltobiose*, *Laktobiose* vermieden zu sehen. Auch hier wird die streng gezogene Grenze von nahe stehenden Verbb. durchbrochen; so ist z. B. die *Raffinose* eine Zuckerart von der Zus. $C_{18}H_{32}O_{16}$,

*) *Unter dieser Rubrik wird das „Chemische Central-Blatt" von jetzt ab in freier Anordnung von Zeit zu Zeit kleinere Originalarbeiten bringen, welche die Fortschritte der Chemie auf den einzelnen Gebieten zusammenfassen, um dem Leser den Überblick zu erleichtern.* D. Red.

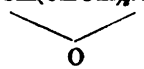
welche durch verd. Säuren in Dextrose, Lävulose und Galaktose zerfällt (Gans, Tollens **88**. 1090).

I. Konstitution der Glykosen. Fast allgemein faſst man die einfachen Zuckerarten als Aldehyd- oder Ketonalkohole auf. *Dextrose, Galaktose, Mannose* u. *Akrose* sind Aldehydalkohole mit der Formel:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO;$$

Lävulose u. *Sorbose* Ketonalkohole, $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2(OH)$. Als Grund der Verschiedenheit der Zuckerarten von gleicher Strukturformel nimmt man das Vorhandensein von vier, resp. drei „asymmetrischen Kohlenstoffatomen" an, welche eine groſse Zahl „geometrisch isomerer" Verbb. als möglich erscheinen lassen. Die Beständigkeit der Glykosen gegen Oxydationsmittel veranlaſst Tollens (Handb. 10ff), den sogen. „Anhydridformeln" (z. B. $CH_2.(CHOH)_4.CHOH$ für Dextrose,

$CH_2.OH.CH(CHOH)_2.COH.CH_2OH$ für Lävulose) den Vorzug zu geben, wird aber



darin u. a. von Rayman (**88**. 1028. 1502) bekämpft.

II. Molekulargröſse der Zuckerarten. Die Methoden, welche gestatten, die Molekulargröſse einer in Lsg. befindlichen Substanz zu bestimmen, haben auch für die Zuckerarten die endgültige Feststellung ihrer Molekulargewichte gebracht. Es hat sich gezeigt, daſs die aus rein chemischen Thatsachen abgeleiteten Formeln ohne Ausnahme die richtigen sind. Nach der Raoult'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung sind für Dextrose, Galaktose, Maltose, Rohrzucker, Milchzucker, Arabinose, Xylose und Raffinose die Molekulargewichte bestimmt worden (Brown und Morris **88**. 891. 999; **89**. II. 122; Tollens, Mayer, Wheeler **89**. I. 217).

III. Allgemeine Reaktionen der Zuckerarten. Als entscheidende Rk. zur Erkennung echter Zuckerarten mit sechs oder zwölf Kohlenstoffatomen empfehlen Tollens und Wehmer (**87**. 476; **88**. 326) die *Lävulinsäurebildung* beim anhaltenden Erhitzen mit Salzsäure. Die Lävulinsäure wird nach dem Abfiltrieren der Fl. von den Huminsubstanzen mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Überführen in das Zinksalz als Silbersalz abgeschieden und analysiert. Aus denselben Zuckerarten bilden sich beim Erhitzen mit W. auf 140° oder mit verd. H_2SO_4 kleine, eben nachweisbare Mengen von *Furfurol;* erheblich mehr Furfurol erhält man aus Arabinose und Holzzucker (Tollens **87**. 1346).

1. Von groſser Bedeutung ist das *Verhalten der Zuckerarten gegen Phenylhydrazin*. Wenn nach E. Fischer gleiche Moleküle einer Zuckerart in sehr konz. wss. Lsg. und Phenylhydrazin in der Kälte zusammengebracht werden, so scheiden sich meist nach einiger Zeit einfache *Phenylhydrazone* aus; z. B.:

$$\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} =$$

$$H_2O + \underset{\text{Dextrosephenylhydrason.}}{C_6H_{12}O_5.N_2H.C_6H_5} \quad (CH_2OH.(CHOH)_4.CH{=}N_2H.C_6H_5)$$

Diese *Hydrazone* sind farblose, krystallinische Körper, welche in W. und h. A. sehr leicht, in Ä. fast unl. sind. Durch kons. Salzsäure werden sie, namentlich bei gelindem Erwärmen, rasch unter Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin und

Rückbildung des Zuckers zers.; durch Zinkstaub und Eisessig zu basischen Verbb. vom Charakter des Isoglykosamins reduziert. Die Rk. beweist die Aldehyd-, resp. Ketonnatur der Zuckerarten. Durch Schwerlöslichkeit in W. zeichnet sich das *Mannosephenylhydrazon* aus und hat dadurch die Entdeckung der Mannose veranlaßt (**87**. 638. 1492).

Beim Erwärmen mit überschüssigem essigsauren Phenylhydrazin vereinigen sich die Glykosen, sowie Milchzucker und Maltose mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Es entstehen die gelben *Osazone* nach der Gleichung (für Dextrose als Beispiel):

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5N_2H_3 = \underset{\text{Phenylglykosazon.}}{C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2} + 2H_2O + H_2$$

Es bildet sich dabei zunächst ein einfaches Phenylhydrazon, dann wird eine der CO-Gruppe benachbarte CHOH-Gruppe gleichfalls zur CO-Gruppe oxydiert und kondensiert sich mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin. Die dabei freiwerdenden beiden Wasserstoffatome reduzieren ein drittes Molekül Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin. Bei dieser Rk. geht die Gruppe $\begin{array}{l}-CHOH\\ -CO\end{array}$ in $\begin{array}{l}-C{=}N_2H.C_6H_5\\ -C{=}N_2H.C_6H_5\end{array}$ über, und es zeigen alle solche Aldehyd- oder Ketonalkohole mit dieser Gruppe ebenfalls die Osazonbild., z. B. auch Benzoylcarbinol, $C_6H_5.CO.CH_2OH$. Es steht im Einklange mit dieser Erklärung, daſs Dextrose und Lävulose dasselbe *Phenylglykosazon* geben, da sie sich nur durch die Stellung der CO-Gruppe in der Kohlenstoffkette in folgender Weise unterscheiden:

$$\underset{\text{Dextrose}}{\begin{array}{r}CH_2OH(CHOH)_3.CHOH\\ HCO\end{array}} \qquad \underset{\text{Lävulose}}{\begin{array}{r}CH_2OH(CHOH)_3.CO\\ HCHOH\end{array}}$$

$$\underset{\text{Phenylglykosazon.}}{\begin{array}{r}CH_2OH(CHOH)_3.C{=}N_2H.C_6H_5\\ HC{=}N_2H.C_6H_5\end{array}}$$

Die Osazone sind intensiv gelb gefärbte, leicht krystallisierende Körper, welche in W. schwer, in A. oder Aceton mehr oder weniger leicht, in Ä. nahezu unl. sind. Mit Ausnahme des Akrosazons, welches aus optisch inaktivem Zucker entsteht, drehen die Lsgg. der Osazone die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach links. E. Fischer, welcher diese Rk. aufgefunden hat, empfiehlt dieselbe zur Erkennung und teilweise auch zur Bestimmung der Zuckerarten. In einzelnen Fällen ist dies erschwert durch die wenig scharfen und charakteristischen Schmelzpunkte (**87**. 638. 1491; **88**. 574.)

Osone. Die Osazone werden durch rauchende Salzsäure bei gelinder Temperatur schnell unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zerlegt:

$$\begin{array}{l}-\ C{=}N_2H.C_6H_5\\ -HC{=}N_2H.C_6H_5\end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l}-\ CO\\ -HCO\end{array} + 2C_6H_5.N_2H_3.$$

Die entstehenden Ketonaldehyde werden *Osone* genannt. So gewinnt man z. B. aus Phenylglykosazon das *Glykoson*, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CHO$, indem man ersteres mit rauchender Salzsäure bei 40° l. und rasch abkühlt. Nach Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins aus dem Gemische wird die Hauptmenge der Salzsäure mit Bleiweiſs neutralisiert. Nach dem Filtrieren scheidet sich dann aus der Lsg., welche noch Chlorblei enthält, auf Zusatz von Barytwasser, eine wl. Bleiverb. des Osons aus, welche durch genaues Zers. mit H_2SO_4 eine reine Lsg. von Oson liefert. Die Osone, wie das Glykoson, sind den Zuckerarten ähnlich. Sie sind farblose, in der Kälte meist erstarrende Sirupe, reduzieren Fehling'sche Lsg. und bilden mit essigsaurem

Phenylhydrazin (in auffallendem Unterschiede von den Zuckerarten *schon in der K*... die Osazone zurück. Ebenso leicht kondensieren sie sich mit aromatischen o-D... minen. Von Alkalien werden sie rasch verändert, beim Erhitzen mit W. auf ... erhält man *Furfurol* neben Huminsubstanzen, beim Erhitzen mit Salzsäure entst... etwas *Lävulinsäure*. Sie verbinden sich mit Blausäure, gärungsfähig sind sie n... Osone können nur aus den Osazonen der sauerstoffreicheren Zuckerarten (mit E... schluſs von Rhamnose und Arabinose) gewonnen werden; die Osazone der Erythr... Glycerose, des Glyoxals der Dioxyweinsäure zers. sich mit Salzsäure entweder au... oder werden überhaupt nicht angegriffen. Die wichtigste Eigenschaft der Osone ... ruht darin, daſs sie mit Zinkstaub und Essigsäure leicht zu Zuckern reduziert we... können. Es bedeutet dies die Wiedergewinnung von Zucker aus den oft allein f... baren Osazonen. So ist aus α-Akrosazon die α-Akrose gewonnen worden. Da a... aber aus Phenylglykosazon, welches sowohl aus Dextrose, als auch aus Lävulose e... steht, nur Lävulose bildet, so ist es zweifelhaft, ob man denselben Zucker erh... welcher vor der Überführung in das Osazon vorlag (E. FISCHER, **88.** 13... **89.** I. 250.)

2. *Einwirkung aromatischer o-Diamine.* Aromatische o-Diamine, w... o-Phenylendiamin, Toluylendiamin (m-p-Diamidotoluol), γ-Diamidobenzoësäure wirk... leicht auf die Zuckerarten ein. Von Traubenzucker z. B. verbinden sich entwe... ein oder zwei Moleküle mit einem Molekül Phenylendiamin. Im ersteren Falle bild... sich ein *Diglyko-o-diamidobenzol*, $C_6H_4{<}^{N:C_6H_{12}O_5}_{N:C_6H_{12}O_5}$.

Im zweiten Falle (bei Ggw. von Säuren) entstehen mindestens drei verschiede... Substanzen. Als Hauptprod. entsteht *Glyko-o-diamidobenzol* nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_{12}O_6 = C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_6H_{10}O_5 + H_2O + H_2.$$

Dies ist die allgemeine Rk. zwischen Zuckerarten und den o-Diaminen. Die Prodd. sind farblose, krystallisierende Substanzen, welche in k. W. etwas l., in Ä. unl. sind, stark basische Eigenschaften besitzen und Alkalien, sowie Säuren gegenüber eine groſse Beständigkeit zeigen. FEHLING'sche Lsg. reduzieren sie nicht.

Aus Traubenzucker und o-Phenylendiamin, aber auch nur aus diesem, entsteht daneben noch ein anderes Prod. *Anhydroglyko-o-diamidobenzol*:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = C_6H_4{<}^{N=CH}_{N=C.(CHOH)_3CH_2OH} + 2H_2O + H_2,$$

also nach einer Rk., welche ganz analog ist der Osazonbildung. Bestätigt wird dies durch die Beobachtung von E. FISCHER (**89.** I. 250), daſs das Glykoson (s. o.) außerordentlich leicht mit Phenylendiamin dieselbe, mit o-Toluylendiamin eine homologe Verb. liefert:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{OCH}_{OC.(CHOH)_3.CH_2OH} = C_6H_4{<}^{N=CH}_{N=C.(CHOH)_3.CH_2OH} + 2H_2O.$$

Diese farblosen krystallisierenden Verbb. sind in sd. W. und A. zll., schwach basischer Natur, zers. sich beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser und reduzieren die FEHLING'sche Lsg. (GRIESS, HARROW **87.** 334. 1111; **88.** 101.)

3. *Anilide und Toluide der Zuckerarten.* SOROKIN hat die Einw. von Anilin und Toluidin auf die Zuckerarten untersucht (**87.** 1545; **88.** 738; **89.** I. 283). Die Rk. erfolgt in folgender Weise:

$$\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = H_2O + \underset{\text{Dextroseanilid.}}{C_{12}H_{17}NO_5}$$

Diese Prodd. krystallisieren meist leicht aus A. und zeigen alle Linksdrehung.

Sie zerfallen beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien in Zucker und Base. Von Maltose und Saccharose konnten keine Anilide oder Toluide erhalten werden; p-Toluidin wirkt wie Anilin; o- Toluidin scheint keine Derivate zu liefern.

4. Mit *Hydroxylamin* haben Dextrose, Lävulose und Arabinose keine greifbaren Prodd. gegeben, wohl aber krystallisieren die Oxime der Galaktose (RISCHBIETH **87.** 1457) und der Mannose (REISS **89.** I. 540) leicht und schön.

5. *Verbindungen der Zuckerarten mit Aldehyden und Ketonen* (SCHIFF **88.** 96. 443. 739). Wenn die Lsg. von Glykose oder Rohrzucker in fast absoluter Essigsäure mit Aldehyden oder Ketonen versetzt wird, so scheiden sich gummöse Körper aus, die in Berührung mit A. fest werden. Es verbinden sich immer gleiche Moleküle. Die Prodd. sind sehr hygroskopisch und durch W. zersetzbar. Fette, wie aromatische Aldehyde, Furfurol, Ketone, Acetessigester und Campher wirken alle gleich. Mit Milchzucker, Mannit etc. konnten ähnliche Verbb. nicht erhalten werden.

6. *Gärungsvermögen der Zuckerarten.* Über das Gärungsvermögen der Zuckerarten sind viele widersprechende Angaben vorhanden. Während von Dextrose, Lävulose, Akrose (E. FISCHER, TAFEL **89.** I. 251) und Mannose (E. FISCHER, HIRSCHBERGER **89.** I. 420) bekannt ist, dafs sie mit Bierhefe sehr leicht vergären, war man über andere Zuckerarten, im besonderen über Galaktose, lange im Zweifel. BOURQUELOT (**88.** 325) z. B. fand, dafs reine Galaktose nicht gärungsfähig sei, dagegen in Ggw. von anderen, leicht gärenden Glykosen leicht mit vergäre. STONE u. TOLLENS (**89.** I. 316) haben genaue Verss. angestellt und finden, dafs bei Zusatz einer Nährlösung (Abkochung von Bierhefe) die *Galactose* ebenso vollständig wie Dextrose, wenn auch langsamer vergärt. Etwas weniger vollständig vergärt unter diesen Umständen *Sorbose; Arabinose* und *Milchzucker* aber gären mit reiner gezüchteter Hefe gar nicht. (Schluſs folgt.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

Virgil Klatt und **Philipp Lenard**, *Über die Phosphoreszenzen des Kupfers, Wismuts und Mangans in den Erdalkalisulfiden.* Die Phosphoreszenz der aus den anscheinend reinsten Erdalkalicarbonaten durch Zusammenschmelzen mit Schwefel erhaltenen Sulfide zeigte sehr verschiedene Farbe und Intensität der Phosphoreszenz auch bei vollständig gleichmäfsiger Darstellungsweise. Wurden aber die Carbonate erst in Salpetersäure gel. und die neutralen Lsgg. der Nitrate durch Zusatz von Schwefelammonium von Metallbeimengungen befreit, so zeigten die nach Fällung mit Ammoniumcarbonat und Zusammenschmelzen des Nd. mit Schwefel erhaltenen Sulfide nur eine sehr schwache Phosphoreszenz. Diesen Sulfiden konnte durch Zusatz sehr kleiner Mengen von Kupfer-, Mangan- oder Wismutsalzen eine Phosphoreszenz erteilt werden, deren Farbe und Intensität mit derjenigen übereinstimmte, die Sulfide aus natürlichen Carbonaten zeigten. In den letzteren konnte Kupfer analytisch nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Kupfer und Mangan wurde durch die Absorptionsbanden im Phosphoreszenzspektrum nachgewiesen; Wismut ist in den Kalkmineralien nicht so allgemein verbreitet wie Kupfer und Mangan; es ist ein Bestandteil der BALMAIN'schen Leuchtfarbe. Aufser diesen drei Metallen kommt in fast allen natürlichen Erdalkalicarbonaten noch ein Metall vor, dessen Absorptionsbande ihr Maximum bei der Wellenlänge 417×10^{-6} hat. Welcher Art dieses Metall ist, konnte nicht festgestellt werden. Von den Metallen genügen sehr geringe Mengen, um die Phosphoreszenz hervorzurufen. Ein Zusatz von $^{8}/_{100000}$ CuO auf einen Teil CaO gab sehr helle Phosphoreszenz. Bei grofsem Zusatze von Kupfer nimmt die Intensität der Phosphoreszenz wieder ab. Zusatz von Sulfaten, Sulfiten, Hyposulfiten

oder Phosphaten der Alkalien oder Erdalkalien verstärkte die Phosphoreszenz. Zusatz von Chloriden bewirkte, daſs die grüne, vom Kupfer herrührende Phosphoreszenz verschwand; dies beruht jedenfalls auf der Verflüchtigung des Kupfers als Chlorür. Die Absorptionsbanden des Kupfers haben ihr Maximum bei 511×10^{-6}, die des Mangans bei 611×10^{-6}, die des Wismuts bei 455×10^{-6}. Die Erregung der Phosphoreszenz erfolgte durch Kathodenstrahlen im Vakuum. (W. **38**. 90—107. Freiburg u. Heidelberg. Juni.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Moissan**, *Verbindungswärme des Fluors mit Wasserstoff*. Wir teilen einstweilen nichts weiter mit, als daſs es ihnen nach Überwindung grofser Schwierigkeiten gelungen sei, den fraglichen Wert dieser Wärme zu bestimmen. Er wurde gefunden:

$$H + FGas = HFGas \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 37{,}6 \text{ Cal.}$$
$$H + F = HF \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 49{,}4 \text{ „}$$

Diese Zahlen erklären die Überlegenheit des F über alle anderen Elemente. (C. r. **109**. 209. [5/8.*].) SACHSSE.

P. J. Hartog, *Thermochemische Untersuchungen über die Sulfite*. Dampft man im luftleeren Raume eine Lsg. ein, welche äquivalente Mengen Kalium- u. Ammoniumsulfit enthält, so entsteht zunächst eine Krystallisation von fast reinem Kaliummetasulfit. Die Mutterlaugen hiervon geben Krystalle, welche der Formel $Am_2SO_3 \cdot H_2O$ entsprechen, in welcher ein Teil des Am durch K ersetzt ist. Eins dieser Salze zeigte die Verhältnisse 1,14 Am_2O, 0,86 $K_2O.2SO_2$. Dasselbe zers. sich sehr leicht mit W. bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumsulfit, welches sich in Krystallen abscheidet.

Ein Natriumkaliumsulfitdisulfit, $2Na_2O.K_2O.4SO_2.9H_2O$, erhält man, wenn man 2 Äq. Na-Carbonat in W. gel. mit SO_2 sättigt, dann 1 Äq. K-Carbonat zufügt, erhitzt und die Lsg. verdampfen läfst. Man erhält schöne Krysalle eines lösl. Salzes, welches sich ohne beginnende Zers. nicht entwässern läfst. Die Lösungswärme dieses Salzes bei 8° wurde zu —30,39 Cal. gefunden, ferner ergab sich:

$$2Na_2O(SO_2)_2 \text{ fest} + K_2O \text{ gelöst} = 4SO_2.2Na_2O.K_2O \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad + 16{,}81 \text{ Cal}$$
$$2Na_2SO_3 \text{ kryst.} + K_2S_2O_5 \text{ kryst.} + 9H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 25{,}88 \text{ „}$$

(Cr. **109**. 221—23. [5/8.*].) SACHSSE.

J. Ossipoff, *Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen*. Die zweifach substituierten Bernsteinsäuren bieten Analogien mit der Fumar- u. Maleïnsäure, und es war daher interessant, zu sehen, wie sie sich in thermischer Beziehung verhalten würden. Die α-Diphenylbernsteinsäure, $C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2H_2O$, wurde mit Naphtalin verbrannt. 1 g gab bei konstantem Vol. 6417,7 cal., oder für das Molekül 1848,3 Cal. Für die β-Diphenylbernsteinsäure, $C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2$, wurden die entsprechenden Werte von 6751,5 cal., bez. 1822,9 Cal. gefunden. Das Äthyldimethylsuccinat, welches bei 220—221° sd. und der Säure mit dem F. von 123° entspricht, gab 6420,1 cal., bez. 1296,86 Cal., das der bei 192° schm. Säure entsprechende Äthyldimethylsuccinat, K. 217—218°, gab 6453,3 cal., bez. 1303,57 Cal. Nimmt man an, daſs der thermische Effekt der Hinzufügung eines Mol. Krystallwasser an die α-Diphenylbernsteinsäure bei der Verbrennungswärme der Säure vernachlässigt werden kann, so müſste man 69 cal. als Bildungswärme eines Mol. W. abziehen und fände dann 1779,3 Cal. für die entwässerte Säure. Man kann den thermischen Effekt, welcher durch die Ersetzung einer Methylgruppe durch eine Phenylgruppe hervorgebracht wird, berechnen. Da die Verbrennungswärme der flüssigen Essigsäure 210,3 Cal. ist, so muſs die der festen Essigsäure 207,8 sein (210,3—2,5). Andererseits hat man 771,5 Cal. als Verbrennungswärme der Benzoësäure. Daraus folgt, daſs der Ersatz von Methyl durch Phenyl entwickeln muſs: 771,5—207,8 = 563,7 Cal. Also

muſs die theoretische Verbrennungswärme einer diphenylierten Bernsteinsäure zwischen 1771,4 und 1781,4 Cal. liegen, denn man hat:

$$354 + 145 \times 2 + 563{,}7 \times 2 \quad \text{oder} \quad 354 + 150 \times 2 + 563{,}7 \times 2.$$

Für die β-Diphenylbernsteinsäure müſste man einen höheren Wert für die homologe Differenz annehmen, nämlich 170 Cal. Man hätte dann 1821,4 Cal.

Aus den Verbrennungswärmen der Äther berechnet man nach der BERTHELOT'schen Regel leicht die der entsprechenden Säuren. So findet man 643,86, bez. 650,57 Cal. für die beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren. Da die Verbrennungswärme der Bernsteinsäure 354 Cal. ist, so muſs die einer dimethylierten Säure 644 oder 654 Cal. sein, nach dem thermischen Wert der homologen Differenz (145 Cal. oder 150 Cal.) (Cr. **109**. 223—25. [5/8.*].) SACHSSE.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* XVIII. Abhandlung. **F. Stohmann, Cl. Kleber** und **H. Langbein**, *Über den Wärmewert von Carbonsäuren der aromatischen Reihe.* Die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Wärmewerte wurden von Vff. unter Verwendung der BERTHELOT'schen Bombe (**89**. II. 232) in auf 24 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff nach dem früher beschrieben Verfahren gefunden:

Übersicht der Verbrennungs- und Bildungswärmen.

		Molekulargewicht	Verbrennungswärme Cal.	Bildungswärme Cal.
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	771,7	93,3
o-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	729,5	135,5
m-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	729,0	136,0
p-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	725,9	139,1
Methyl-p-oxybenzoësäure	$C_8H_8O_3$	152	895,2	132,8
β-Resorcylsäure	$C_7H_6O_4$	154	676,9	188,1
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	170	634,1	230,9
Pyrogallolcarbonsäure	$C_7H_6O_5$	170	633,7	231,3
o-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136	929,4	98,6
m-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136	929,1	98,9
p-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136	927,4	100,6
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	136	933,2	94,8
Mesitylensäure	$C_9H_{10}O_2$	150	1085,2	105,8
β-Phenylpropionsäure	$C_9H_{10}O_2$	150	1085,5	105,5
β-Phenylacrylsäure	$C_9H_8O_2$	148	1042,3	79,7
p-Isopropylbenzoësäure	$C_{10}H_{12}O_2$	164	1238,6	115,4
α-Naphtoësäure	$C_{11}H_8O_2$	172	1232,6	77,4
β-Naphtoësäure	$C_{11}H_8O_2$	172	1228,4	81,6
o-Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	771,6	187,4
m-Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	768,8	190,2
p-Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	770,9	188,1
Phtalsäureanhydrid	$C_8H_4O_3$	148	784,0	106,0
Uvitinsäure	$C_9H_8O_4$	180	928,9	193,1
Trimesinsäure	$C_9H_6O_6$	210	767,6	285,4
Pyromellithsäure	$C_{10}H_6O_8$	254	777,4	369,6
Mellithsäure	$C_{12}H_6O_{12}$	342	788,2	546,8

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgendes: 1. Bei den sich durch Stellungsisomerie unterscheidenden Säuren ist der Wärmewert gleich. 2. Finden sich sowohl bei den der Benzoësäure homologen Säuren, als auch bei der der Phtalsäure zunächst liegenden homologen Uvitinsäure nahezu gleiche Differenzen ihrer Verbrennungswärme. 3. Die Differenzen der Wärmewerte zwischen Benzol und Oxybenzolen entsprechen

durchaus denen bei den Oxysäuren, u. sind die Differenzen in beiden Reihen zwi den Oxy- und Dioxyverbb. bemerkbar höher, als bei den übrigen Gliedern der b Reihen. 4. Durch den Eintritt einer CO_2H-Gruppe in einen KW-stoff der B reihe oder in einen Körper der Phenolreihe unter Vertretung eines Wasserstoffa wird der Wärmewert um 4,8 Cal. verringert, die Bildungswärme um 98,8 Cal. ni und ist die Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen KW-stoffe, Phenole, wie auch die Bildung der Oxybenzoësäuren aus Phenol und Kohlensä endothermer Prozefs. 5. Den Mono-, Di- und Tricarbonsäuren kommt der g Wärmewert zu, bei der Tetra- und Hexacarbonsäure steigt derselbe in erhebl Mafse. 6. Vergleicht man den Wärmewert der festen Essigsäure und der festen pionsäure mit denen der entsprechenden Phenylverbb., so kommt man zu ann Werten, wie sie bei der Umwandlung des Benzols in Diphenyl gefunden wu (Differenzen 721,2; 722,5 Cal.). Zwischen Ameisensäure und Benzoësäure zeigt die Differenz von 711,5 Cal., so dafs die Ameisensäure auch in thermischer Bezi eine Ausnahmestellung einzunehmen scheint. 7. Beim Übergang der Zimmtsäu Hydrozimmtsäure findet ein Eintritt von 2 Wasserstoffatomen u. Lag. der doppe Bindung statt, so dafs bei Vergleichung der Beziehungen dieser Säuren folgende G chungen in Betracht kommen:

$$C_9H_8O_2 + H_2 = C_9H_{10}O_2 + 25{,}8 \text{ Cal.}$$
$$1042{,}3 \quad 69 \quad 1085{,}5$$

und

$$C_9H_{10}O_2 = C_9H_8O_2 - 43{,}2 \text{ Cal.}$$
$$1085{,}5 \quad 1042{,}3.$$

8. Der Übergang der o-Phtalsäure zum Anhydrid erfolgt unter erheblicher A speicherung von Wärme (12,4 Cal.) und ist endotherm. Dieselbe Zahl wurde g bei der Anhydridbildung, bei der Benzoësäure und der Essigsäure gefunden, so also dieser Prozefs bei den zwei- und einbasischen Säuren derselbe ist. Schlie stellten Vff. in einer Tabelle die einzelnen Beobachtungen zusammen, aus w die obigen Werte abgeleitet wurden. (Jpr. **40**. 128—157. 29/7. Leipzig.) Wachs

J. Ossipoff, *Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen. Tra säure*, $C_7H_{10}O_4$, 1 g gab bei konst. Vol. 5038,9 cal. oder 1 Mol. 796,14 Cal. *M säureanhydrid*, 1 g 3437,9 cal. oder 1 Mol. 336,92 Cal. *Fumarsäuremethyle* $C_2H_2(CO_2CH_3)_2$, 1 g 4602,6 cal., 1 Mol. 661,25 Cal. *Maleïnsäuremethylester*, $(CO_2CH_3)_2$, etwas mit dem isomeren Fumarsäureester verunreinigt, 1 g 4649,8 1 Mol. 669,57 Cal. In thermischer Beziehung ist die Bezeichnung Maleïnsä hydrid gerechtfertigt. Die Verbrennungswärme dieser Verb. ist thatsächlich der Maleïnsäure sehr nahe. Aus den Verbrennungswärmen der Ester ergeben sich die Fumarsäure 317,25 Cal. und für die Maleïnsäure 325,57 Cal. Nach den V brennungswärmen mufs sich die Bildung der Fumarsäure aus dem Maleïnsäu hydrid mit einem gröfseren thermischen Effekt vollziehen als die Bildung der Mal säure aus demselben. Die Verbrennungswärme der Teraconsäure zeigt deren Iso mit der Terebinsäure. (Cr. **109**. 311—12. [19/8.*].) Sach

Anorganische Chemie.

Wilhelm Vaubel, *Über das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Sä insbesondere gegen Schwefelsäure und Salzsäure* (vgl. Foussereau **87**. 945; **89**. I. Vf. glaubt, dafs *Thioschwefelsäure* nach:

$$1.\ H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$$

zerfällt, und dafs diese Prodd., wenn sie nicht an Basen wie Natron und Ag_2O bunden werden, sich umsetzen nach:

2. $H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O$,
3. $2H_2S + SO_3 = 3S + 2H_2O$
4. $3H_2S + SO_3 = 4S + 3H_2O$.

Diese Ansicht stützt sich auf das Auftreten von H_2S bei Einw. von Säuren, bez. konz. H_2SO_4 auf festes Thiosulfat, auf die Bildung von H_2SO_4, auf die glatte Umsetzung von $Na_2S_2O_3$ mit $AgNO_3$ zu Ag_2S u. Na_2SO_4. Ferner wurde ermittelt, daſs nie die nach Gleichung 2 berechnete Menge SO_2, bez. S erhalten wird. Für die Ansicht spricht noch die Beobachtung ORLOWKY's, wonach durch $Na_2S_2O_3$ oder $(NH_4)_2S_2O_3$ alle durch H_2S aus saurer Lsg. fällbaren Elemente als Sulfide abgeschieden werden (Z. **83**. I. 32). (B. **22**. 1686—94. 8/7. [26/6.] Gieſsen. NAUMANN's Lab.)
WAGNER.

Frank Moerk, *Die Wertbestimmung der Hypophosphite.* Man oxydiert die Lsg. der Hypophosphite durch Zufügung von Brom, bis dessen Färbung in der Lsg. nicht mehr verschwindet, verjagt den Überschuſs des Broms durch Kochen, fügt Chlorcalcium hinzu und titriert die Lsg. mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$NaH_2PO_2 + 2Br_2 + 2H_2O = NaH_2PO_4 + 4HBr.$$

Chlorcalcium setzt sich mit dem primären Natriumphosphat nach der Gleichung um: $Cl_2Ca + NaH_2PO_4 = CaNaPO_4 + 2HCl$. Es würde also ein Äquivalent Natriumhypophosphit sechs Äquivalenten Natronlauge entsprechen. (Beim Verjagen des überschüssigen Broms durch Kochen wird HBr entweichen. Ref.). (AmPh. **61**. 326; ChZ. **13**. Rep. 221.)
BOIDLÄNDER.

George F. Becker, *Kieselsäuren.* Die gewöhnlich zur Erklärung der natürlichen Silikate angenommenen Kieselsäuren sind Ortho-, Meta-, Poly- und Dikieselsäure, welche durch die Formeln H_4SiO_4, H_2SiO_3 $H_4Si_2O_6$ u. $H_2Si_2O_5$ ausgedrückt werden. Dagegen hat GROTH geltend gemacht, daſs die Polykieselsäuren als Verbb. von Dikieselsäure und Metakieselsäure, $H_2Si_2O_5 + H_2SiO_3 = H_4Si_3O_8$, angesehen werden können, wodurch die Zahl dieser Säuren auf drei zurückgeführt wird. Auf der anderen Seite sind die Polysilikate (Orthoklas u. Albit) unter den Silikaten vielfach vertreten, während Disilikate selten sind und nur durch Petalit und Milarit vertreten werden. Ist Dikieselsäure wirklich ein Bestandteil der Feldspate, so scheint es auffallend, daſs sie nicht öfter auch für sich erscheinen sollte. Der andere hypothetische Bestandteil der Polykieselsäure ist nur wenig gemeiner als die Polykieselsäure selbst. Die Säurereihe kann aber auch noch in anderer Weise vereinfacht werden, nämlich dadurch, daſs man Ortho- und Polykieselsäure zu Metakieselsäure zusammentreten läſst:

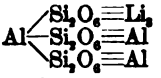
$$H_4SiO_4 + H_4Si_2O_6 = 4H_2SiO_3,$$

was das für sich hat, daſs nunmehr beide hypothetische Komponenten reichlich in der Natur vorkommen. Auch in dem Verhalten der Silikate liegt eine Stütze für diese Anschauung. Man weiſs, daſs die Metasilikate beständiger sind, als die Orthosilikate. Wenn nun ein Mol. eines Orthosilikates sich mit einem Mol. eines Polysilikates verbindet, so muſs die Verb. von Wärmeentwickelung begleitet sein, und das Prod. muſs beständiger sein, als seine nächsten Komponenten.

Die wichtigsten Metasilikate sind die Amphibole u. Pyroxene, und beide Reihen bieten, wie GROTH bemerkt, hervorragende Beispiele von Krystallisation derselben Substanz in drei verschiedenen Krystallsystemen, wobei indes groſse Ähnlichkeit in den Winkeln vorhanden ist. Diese Beziehungen scheinen erklärlicher, wenn man annimmt, daſs diese Eisenmagnesiamineralien Doppelverbb. zweier Säuren sind, als wenn man sie als Substitutionsprodd. einer Säure ansieht. Man kann sich leicht z. B. den Diopsid als ein Ca-Salz von A verbunden mit einem Mg-Salz von B und den Tremolit als ein Mg-Salz von A verbunden mit einem Ca-Salz von B vorstellen. Uralitisierung würde dann ein Austausch von Basen zwischen den beiden Säuren sein.

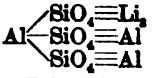
Wären die Metasilikate und namentlich die der Pyroxenamphibolgruppe als Orthopolysilikate zu betrachten, so würden sie einen Parallelismus mit den zusammengesetzten Feldspaten darbieten. Beinahe alle Mineralogen nehmen jetzt die Theorie von der isomorphen Mischung von Anorthit und Albit an. Ersterer ist ein Ortho-, letzterer ein Polysilikat. Diese isomorphe Mischung setzt eine leichte physicochemische Rk. zwischen den Komponenten voraus, denn wenn keine Energie bei der Bildung der Mischung depotentialisiert würde, so würde jene nicht die Tendenz haben sich zu bilden, und wenn Energie bei der Vereinigung von Albit und Anorthit entwickelt wird, so mufs irgend eine Rk. erfolgen. Dafs diese isomorphen Mischungen in der Natur von Doppelsalzen derselben Säuren, die aber verschiedene Salze enthalten, begleitet sind, scheint sehr erklärlich. Die Hypothese, dafs die Metasilikate Doppelsalze sind, schliefst augenscheinlich die Theorie nicht aus, dafs sie auch zuweilen isomorphe Mischungen sind.

Die Unters. von BRUSH u. DANA an den Spodumenkrystallen von BRANCHVILLE zeigen, dafs bei der Zers. dieses Pyroxens ein Teil des Li durch Na ersetzt wird, u. dafs das Mineral in Eukryptit und Albit zerfällt. 2 Mol. Spodumen geben 1 Mol. von den anderen Mineralien, sobald die Hälfte des Li durch Na ersetzt ist:



Spodumen

Albit



Eukryptit

In diesem Falle spaltet sich wirklich Metakieselsäure in Poly- und Orthokieselsäure.

Die Dikieselsäure läfst sich betrachten als eine Polykieselsäure, aus welcher Orthokieselsäure ausgetreten ist: $3H_4Si_2O_8 - H_4SiO_4 = 4H_2Si_2O_5$. Wäre das wirklich die Entstehungsart, so dürfte man erwarten, dafür einige Stützen in dem Vorkommen von Disilikaten zu finden. Thatsächlich findet sich Petalit an derselben Lokalität in Schweden mit Lepidolith, welcher ein Orthosilikat ist, und wahrscheinlich sind beide aus der Zers. eines lithionhaltigen Orthoklases hervorgegangen. Die Zers. von Orthoklas in Orthosilikate ist ein überall vorkommender Prozefs. Wäre die Dikieselsäure stark elektronegativ, und ihre Verbb. beständig, so müfste man deshalb häufig Disilikatmineralien im zers. Granit finden, was indessen nicht der Fall ist. Solche Thatsachen scheinen Zweifel an dem wahren Charakter des Minerales Petalit zu rechtfertigen. Es scheint, dafs die Konstitution desselben und des verwandten Milarits ungenügend festgestellt ist, und dafs es nicht notwendig ist, für diese Mineralien eine Säure anzunehmen, die sonst nirgends bekannt ist. (Sil. 38. 154—57. Aug.) SACHSSE.

H. Brunner, *Synthese von Doppelsulfiden der Alkalimetalle und der Metalle der Eisengruppe.* Von diesen Doppelsulfiden kennt man bis jetzt nur ein einziges, das Doppelsulfid des Eisens und Kaliums, FeS.SK, welches man durch Erhitzen von Eisenpulver mit Kaliumcarbonat und Schwefel erhält. BRUNNER gelang es, diese Verbb. dadurch zu erhalten, dafs er die Oxalate der Metalle der Eisengruppe mit Natriumhyposulfit calcinierte. So erhielt derselbe zunächst die Doppelschwefelverbb. von Eisen und Natrium in schönen prismatischen, bronzeroten Krystallen, hierauf Chromnatriumsulfid in Gestalt einer braunroten M., welche durch Säuren in Chromchlorür, Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt wird, endlich die Doppelsulfide des Mangans und Natriums (grünlich) und diejenigen des Kobalts und Natriums, Nickels und Natriums, welche krystallinische, gelbe, metallglänzende, an der Luft leicht oxydierbare Massen darstellen. Diese Doppelsulfide werden auch teilweise gebildet, wenn man die Alkalicarbonate mit Schwefel und den Oxalaten calciniert. Hinsichtlich des Doppelsulfides von Chrom und Kalium wendete BRUNNER das

Doppeloxalat des Chroms und des Kaliums an. Quantitative Analysen sind von diesen neuen Prodd. im Gange. Diese Arbeit ist die erste Anwendung einer neuen synthetischen Methode, welche auf der Bildung unorganischer Körper durch Vermittlung organischer Verbb. beruht. Diese Methode hat andere Resultate geliefert, auf welche der Vf. zurükkommen wird. (Soc. vaudoise des sc. nat. Lausanne. [5/6.]; A.Gen. **22**. 68— 69.) WACHTER.

Georg Kassner, *Über ein basisches Zinkammonoarbonat.* Eine Zinkverb., welche beim Durchleiten eines schwachen elektrischen Stromes durch eine Lsg. von kohlensaurem Ammonium, wobei der positive Pol aus einem Zinkstab bestand, sich auf dem letzteren, an den Wänden und am Boden des Gefäßes als krystallinisches, weißes Pulver absetzte, hatte folgende prozentualische Zus.: 66,01 ZnO; 4,26 NH_3; 21,07 CO_2; 8,28 H_2O, und kommt derselben sonach folgende empirische Formel zu: $(ZnO)_3(NH_4OH)(CO_2)_2 + H_2O$. Da beim Erhitzen der Verb. bis auf 150° noch keine Veränderung eintrat, und erst bei höherer Temperatur sich in dem kälteren Teil des Röhrchens ein Beschlag von Feuchtigkeit zeigte, so ist das chemisch gebundene W. jedenfalls größtenteils Konstitutionswasser. Die Strukturformel dieses basischen Zinksalzes ist nach Vf. wahrscheinlich folgende: $NH_4O.ZnO—CO—O.Zn.O—CO—OZn.OH + H_2O$, so daß der Ammoniumkomplex an Stelle eines Wasserstoffatomes in dem einen Molekül $Zn(OH)_2$ eingetreten ist. Eine andere Strukturformel würde sich unter der Annahme, daß der Ammoniumkomplex intraradikal auf der einen Seite mit dem Zinkatom selbst, auf der anderen mit dem Rest der Kohlensäure in Verb. steht, folgendermaßen ergeben: $HO.Zn.NH_2—O—CO—OZnO—CO—O.Zn.OH + H_2O$. Letztere Formel ist aber unwahrscheinlich, da bis jetzt noch keine Zinkverbb. bekannt sind, in denen der Stickstoff des Ammoniaks direkt mit dem Zink verbunden ist; die erstere Formel entspricht dagegen ganz dem Verhalten des Zinkhydroxyds, mit Kali, Natron u. Ammoniak *Zinkate* zu bilden. (Ar. [3.] **27**. 673—78. 15/8. Breslau. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. de Schulten, *Darstellung krystallisierter Kobalto- und Ferrohydrate.* Ersteres bereitet man durch Erhitzen von 10 g Kobaltchlorür, $CoCl_2 + 6H_2O$, in 60 ccm W. mit 250 g Ätzkali in einer Flasche, durch welche ein Strom von Leuchtgas geleitet wird. In dem Maße, wie die Temperatur steigt, löst sich das Kobaltohydrat in dem Kali, welches eine tiefblaue Farbe annimmt. Man läßt die Flasche 24 Stdn. lang stehen, wobei man sie mit Leuchtgas gefüllt hält. Haben sich dann keine Krystalle gebildet, so kann man sie durch leichtes Schütteln hervorrufen. Die Krystalle werden mit wenig W. ausgewaschen, viel W. bewirkt eine Vermehrung amorpher Flocken, welche die Krystalle begleiten. Die Krystalle können ohne Gefahr von Oxydation an die Luft gebracht werden. Ihre Zus. ist $CO(OH)_2$. Sie bilden ein dunkelviolettes Pulver von wahrscheinlich orthorhombischen, doppeltbrechenden und polychroitischen Krystallen. D^{15}. 3,597. An der Luft sind sie unveränderlich, verd. Essigsäure l. sie in der Wärme auf. Sie sind unl. in NH_3 u. einer k. Lsg. von Chlorammonium, l. sich aber in der Wärme in letzterem. Das Kobaltohydrat ist auch in einer warmen konz. Natronlauge l., beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die indes kleiner sind, als die aus Kali erhaltenen.

Das krystallisierte *Ferrohydrat* erhält man durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g wasserfreiem Eisenchlorür in 130 ccm W. mit 200 g Natron im Leuchtgasstrome. Das anfänglich gefällte amorphe Hydrat l. sich zum größten Teil wieder in der Natronlauge, welche eine grüne Farbe annimmt. Nach dem Auswaschen der erkalteten M. mit W. bei Abschluß von Luft erhält man sehr kleine grüne Krystalle, die sich rasch an der Luft oxydieren. Selbst wenn man sie sorgfältig mit W., dann mit A. und Ä. auswäscht und sie vollständig im Leuchtgasstrome trocknet, oxydieren sie sich bei Zutritt von Luft doch sofort und verwandeln sich in braunrotes Eisenoxyd mit starker Wärmeentwickelung. Das Ferrohydrat scheint in Kali weniger l. als in

Natron zu sein. Nickelhydrat ist selbst in den konzentriertesten Lsgg. von Kali und Natron unl. (Cr. **109**. 266—68. [12/8.*].) SACHSSE.

Ernest Saint-Edme, *Über die Passivität des Kobalts*. Als Resultat der Unterss. über die Passivität des Nickels hatte sich herausgestellt, dafs die Unangreifbarkeit dieses Metalles durch konz. oder verd. Salpetersäure bedingt wird durch eine Verb. des Metalles mit Stickstoff. Während aber das Eisen seinen verbundenen N bei Rotglut unter dem Einflusse von H verlieren kann, behält das Ni unter denselben Umständen den verbundenen N. Das Eisen kommt also nach dem Ni in Bezug auf Verwandtschaft gegen den N. Was nun das dritte hierher gehörige Metall, das Kobalt, anlangt, so wird dieses nach den Unterss. des Vf. überhaupt nicht passiv bei Ggw. von konz. Salpetersäure, und die darauf bezüglichen Bemerkungen der Lehrbücher sind falsch. Vf. hat mit reinem, sowohl auf chemischem, als auf elektrochemischem Wege dargestellten Co gearbeitet. Dasselbe wird sofort von konz. Salpetersäure angegriffen, und dieser Prozefs geht sofort weiter, wenn man das aus der Salpetersäure herausgenommene Co der Luft aussetzt und dann abermals in Salpetersäure bringt. Weder Berührung mit Ni, noch mit Stahl verhindern die Wirkung der Säure, wie das beim Fe der Fall ist. Vf. hat versucht, das Co mit N zu verbinden, indem er es mehrere Stunden im N-Strome auf Rotglut erhitzte. Die Salpetersäure schien in der That etwas von ihrer Einw. verloren zu haben, und wenn man die Operation 8 Stdn. lang fortsetzte, so vergingen einige Minuten, ehe die Einw. der Salpetersäure begann. (Cr. **109**. 304—5. [19/8.*].) SACHSSE.

L. Soret und **F. Robineau**, *Über eine neue Darstellung von Nickeloxydiaminnitrit*. Man bringt in einer Porzellanschale 1 l W. zum Sieden, entfernt das Feuer und fügt 1 kg Nickelsulfat, 3 kg Ammoniak von 22° und endlich 1 kg Natriumnitrit hinzu. Man filtriert, sobald die Lsg. erfolgt ist, und setzt die Fl. 4—5 Tage bei Seite. Es krystallisiert reichlich Nickeloxydiaminnitrit, vermischt mit Natriumsulfat. Die Krystalle werden auf ein Filter gebracht und mit etwas destilliertem W. gewaschen. Um das Prod. rein zu erhalten, bringt man 1500 g W. zum Sieden, setzt 200 g NH_3 zu, dann die erhaltenen Krystalle und filtriert sofort. Nach etwa drei Tagen erhält man reine Krystalle des gewünschten Diaminnitrites. Enthält das Nickelsulfat, von dem man ausgegangen ist, 3% Kobaltsulfat, so ist das Diaminsalz dennoch kobaltfrei. (BPar. [3.] **2**. 138. 5/8.) SACHSSE.

M. Carey Lea, *Über die Einwirkung des Lichtes auf allotropisches Silber*. Seit seiner letzten Beobachtung hierüber (**89**. II. 315) hat Vf. noch folgende Resultate erhalten. Die Farbenveränderung der roten goldfarbigen Modifikation geht auch unter dem Einflusse des W. vor sich. Setzt man sie der Einw. des Lichtes aus, so verwandelt sie ihre Farbe in Hellgelb, und diese Farbe scheint sich durch längere Lichtwirkung nicht zu verändern, solange die Substanz trocken ist. Wird aber das Papier, auf welchem das Silber ausgebreitet ist, feucht erhalten, so geht dasselbe bei drei- bis viertägigem hellem Sonnenschein in gewöhnliches weifses Silber über. W. allein hat die Tendenz, diese Form des allotropen Silbers dunkler zu machen, und daher war der Teil des Papieres, der zum Vergleiche beschattet geblieben war, dunkel geworden.

Einige Proben der hell blaugrünen Modifikation wurden an das Licht gebracht und nahmen bald eine goldgelbe Farbe an. Licht kann also die blaugrüne in die gelbe, und diese letztere mit Hilfe von Feuchtigkeit in weifses, normales Silber verwandeln. Das so erhaltene Silber ist rein weifs, glänzend und metallisch wie Silberplättchen. (Sil. **38**. 129. August.) SACHSSE.

G. André, *Über einige ammoniakalische Quecksilberchloride*. (BPar. [3.] **2**. 145 bis 153. 5/8. — C. **89**. I. 368; **89**. II. 69. 246.) SACHSSE.

E. Péchard, *Über die Phosphorwolframsäuren*. An die Stelle der bisher üblichen

Methoden der Darst. der Phosphorwolframsäure hat Vf. eine andere gesetzt, welche darin besteht, unter passenden Verhältnissen ein Gemenge beider Säuren einzudampfen. Auf diese Weise hat Vf. vier verschiedene Säure erhalten, welche auf 1 Äq. Phosphorsäure 6, 5, 4 u. 3 Äq. Metawolframsäure, d. h. 24, 20, 16 und 12 Äq. Wolframsäure enthalten. 1. *Phosphorwolframsäure mit 24.* Ein Gemenge von 1 Äq. Phosphorsäure und 6 Äq. Metawolframsäure wird in der trockenen Luftleere bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. Wenn man die so erhaltene gelbliche Fl. im luftleeren Raume stehen läfst, so erscheinen schöne farblose Krystalle, welche die Formel $24WO_3.PO_5 + 59HO$ und die Gestalt von Rhomboedern haben. *Säure mit 20.* Wird auf die entsprechende Weise erhalten, reguläre Oktaeder, $20WO_3.PO_5 + 62HO$. Die Krystalle verwittern sehr schnell. Löst man diese Säure in wenig W. auf und läfst verdampfen, so erhält man eine zweite Säure, $20WO_3.PO_5 + 5HO$, in rhomboedrischen Krystallen, die weniger leicht verwittert. *Säure mit 16.* Dieselbe Darst., farblose, reguläre Oktaeder, $16WO_3.PO_5 + 69HO$. *Säure mit 12.* Dieselbe wird leicht dargestellt, wenn man eines der vorhergehenden Gemenge oder ein Gemenge von 1 Äq. Phosphorsäure mit 3 Äq. Metawolframsäure auf dem Wasserbade eindampft. Man nimmt mit W. auf und verdampft die erhaltene Fl. im Vakuum. Klinorhombische Prismen, $12WO_3.PO_5 + 42HO$. Aus der Darst. dieser Phosphorwolframsäuren schliefst Vf., dafs es nicht die Wolframsäure, sondern die Metawolframsäure ist, welche in Verb. mit der Phosphorsäure tritt. (Cr. **109**. 301—4. [19/8.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

Edouard Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen**, *Über den Maloukang oder Ankalaki der Westküste von Afrika, Polygala butyracea, E. Heckel.* Vff. geben zunächst eine botanische Beschreibung dieser Staude, deren Körner ein festes, butterähnliches Fett enthalten. Dasselbe besitzt einen sehr angenehmen Geruch und haselnufsartigen Geschmack und bildet eine gelbliche, butterartige M., welche bei 28—30° weich wird, bei 35° zu schm. anfängt, aber erst bei 52° vollständig geschmolzen ist. Die Butter besteht nach den Analysen der Vff. aus folgenden Hauptbestandteilen in Prozenten:

Oleïn	freie Palmitinsäure	Palmitin	Myristin
31,5	4,795	57,54	6,165.

Cholesterin und Lecithin konnten nicht nachgewiesen werden. Aufserdem waren etwas Essigsäure und Ameisensäure vorhanden, keine Buttersäure oder Valeriansäure. Das Palmitin ist kein normales Palmitin, wie in der Fortsetzung der Arbeit gezeigt werden soll. (JPCh. [5.] **20**. 148—61. 15/8.) SACHSSE.

C. Scheibler und **H. Mittelmeier**, *Über die Inversionsprodukte der Melitriose.* Diese Zuckerart, welche zu den Triosen zählt und die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ hat, zerfällt ihrer Zus. entsprechend nach den Resultaten verschiedener Forscher durch Einw. von Säuren in Galaktose, Dextrose und Lävulose. Über den Verlauf dieser Inversion kann man sich zwei Vorstellungen bilden. Es ist denkbar, dafs das Molekül der Melitriose unter Aufnahme von 2 Mol. W. sofort in drei Glykosen zerfällt, der Prozafs kann aber auch möglicherweise in zwei Phasen verlaufen. In diesem Falle würde 1 Mol. Melitriose zuerst nur mit einem Molekül W. in Rk. treten, und eine Spaltung in ein Mono- und in ein Disaccharid stattfinden. Erst durch weitere Einw. der invertierenden Säure würde auch das Disacoharid unter Aufnahme eines weiteren Moleküles W. in zwei einfache Glykosen zerfallen, und diese Vorstellung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch die Überlegung, dafs die drei chemisch verschiedenen Glykosereste, welche das Molekül der Melitriose zusammensetzen, auch mit verschieden grofser Affinität miteinander verbunden sein werden. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde Melitriose unter geeigneten Verhältnissen mit Schwefelsäure

behandelt, u. die Fl. nach Entfernung der Schwefelsäure mit Phenylhydrazin behandelt, wobei ein in h. W. unl. und ein in h. W. l. Osazon erhalten wurde. Ersteres zeigte das Aussehen, die Zus. $C_{18}H_{21}N_4O_4$, und den F. des Phenylglykosazons der Lävulose, während die in h. W. l. Verb. Zahlen gab, welche auf $C_{24}H_{32}N_4O_9$ stimmten. Es ergiebt sich also hieraus, daſs bei der Inversion der Raffinose in der That ein Disaccharid entsteht, welches aus einem Dextrose- und einem Galaktosereste sich zusammensetzt, und wie man aus der Bild. eines Osazons schlieſsen kann, sehr wahrscheinlich eine unveränderte Aldehydgruppe enthält. Das Disaccharid zeigt also in seiner Zus. eine solche Ähnlichkeit mit der des Milchzuckers, daſs sich die Frage aufdrängt, ob es mit diesem identisch ist oder eine neue Zuckerart darstellt. Die Erwägung aller Umstände drängt indes zur Annahme der letzteren Möglichkeit, und Vff. haben bereits Verss. gemacht, den betreffenden Zucker rein und krystallisiert darzustellen. Da es keinem Zweifel unterliegt, daſs das aus der Melitriose entstehende Disaccharid eine noch unbekannte Zuckerart darstellt, so wollen Vff. den Namen derselben aus den Beziehungen ableiten, in welchen sie zu der Melitriose steht, und dieselbe *Melibiose* nennen.

Zur Vervollständigung dieser Studie haben Vff. auch die totale Inversion der Melitriose durchgeführt und die Inversionsprodd. mit Phenylhydrazin behandelt. Die totale Inversion erfolgt sehr schwer. So leicht die Lävulose von der Melitriose abgespalten wird, so schwer gelingt die Spaltung der als Zwischenprod. auftretenden Melibiose in ihre einfachen Glykosen.

Was das Vorkommen der Melitriose in den Zuckerrüben betrifft, so ist dasselbe von v. Lippmann seither experimentell bestätigt worden. Vff. sehen es als wahrscheinlich an, daſs das Auftreten der Melitriose in den Rüben in Beziehung steht zu der Bild. des Samentriebes dieser Pflanze. Schlieſslich betonen Vff. die Richtigkeit der von ihnen gebrauchten Bezeichnung Melitriose statt Raffinose, die schon mit Rücksicht auf den ersten Entdecker, Berthelot, geboten ist, der den Zucker bekanntlich Melitose nannte. Dieser Name muſs beibehalten werden, und ist nur in Melitriose, entsprechend einer früher von Scheibler empfohlenen Nomenklatur, umzuändern. Auſserdem erweckt der Namen Raffinose die irrige Vorstellung, daſs der Zucker beim Raffinieren entsteht, was zuverlässig nicht der Fall ist. (B. **22**. 1678 bis 1686. 8/7.) Sachsse.

Louis Hugounenq, *Über die Chlorierung des Phenols*. Es ist ein Hexachlorphenol beschrieben, welches man durch längere Einw. von Chlor auf Phenol und Pentachloranilin erhält. Dasselbe Prod. erhält man auch, wenn man auf 110° erhitztes Anisol, dem Pentachlorantimon zugesetzt ist, der Einw. von überschüssigem Cl unterwirft. Das mit W. gewaschene und getrocknete Prod. krystallisiert aus Chlf. in leicht gelblichen, bei 107—108° schm. quadratischen Prismen, unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. und Chlf. Zus. C_6Cl_6O. Kali greift die Verb. an, wobei unterchlorige Säure und Pentachlorbenzol entstehen. Na, Acetylchlorid, Bzl. bei Ggw. von Chloraluminium sind ohne Einw. Anilin in alkoh. Lsg. erzeugt einen roten Farbstoff, der noch untersucht werden wird. Erhitzt man die Verb. C_6Cl_6O etwas über 200°, so entwickelt sich etwas Cl, und man erhält ein festes Prod., welches ein Gemenge des Chlorides von Julin mit einer chlorierten, sehr gut krystallisierenden und bei 323° schm. Verb. ist. Die Zus. derselben ist $(C_6Cl_4O)_2$, und sie ist identisch mit dem *Perchlordioxyphenylen*, welches Merz und Weith durch Zers. von Pentachlorphenol in der Wärme erhalten haben. Diese Verb. ist sehr beständig; wenn man sie aber über freiem Feuer erhitzt in Berührung von $SbCl_5$ und im Cl-Strome, so zerfällt sie unter Bild. von Chloranil und Perchlorbenzol. Beide Vorgänge, die Bild. dieses Perchlordioxyphenylens aus C_6Cl_6O, und seine Zers. in die genannten beiden Verbb. lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix} C_5Cl_5.OCl \\ C_5Cl_5.OCl \end{matrix} = Cl_4 + \begin{matrix} C_5Cl_4—O \\ C_5Cl_4—O \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_5Cl_4—O \\ C_5Cl_4—O \end{matrix} + Cl_2 = C_5Cl_4O_2 + C_5Cl_6.$$

(Cr. **109**. 309—10. [19/8.*].) SACHSSE.

J. Allain-Le Canu, *Chemische und thermische Untersuchungen über die o-Phenolsulfonsäure.* Das in der vorhergehenden Mitteil. (**89**. II. 446) beschriebene Kalium-o-phenolsulfonat diente zur Darst. von Monobrom- und Dibromverbb. Um dieselben zu erhalten, läfst man Br auf die Lsg. des K-Salzes nach früher (**86**. 820) beschriebener Methode einwirken. Trotz starker Abkühlung (—5°—10°) geben die ersten Krystallisationen K-Dibromphenolsulfonat, die folgenden das Monobromphenolsulfonat in ziemlich gleichen Mengen. Beide Salze müssen aus W. und A. umkrystallisiert werden. Das Monobromsulfonat, $C_6H_4BrKSO_4$, bildet weifse, in ihrem dreifachen Gewichte h. W. und dem zehnfachen Gewichte sd. A. l. Nadeln. Das Dibromsulfonat, $C_6H_3Br_2KSO_4$, bildet längere und seideglänzende Nadeln, die in dem zehnfachen Gewichte sd. W. und dem 30fachen Gewichte sd. A. l. sind.

Vf. hat zunächst die Lösungswärme des K-o-Phenolsulfonates, $C_6H_5KSO_4.2H_2O$, bestimmt. Dieselbe beträgt bei 20° für das Molekül (248 g) —9,719 cal. Fügt man zu dieser Lsg. 1 Äq. Kali, so erhält man eine Entwickelung von +7,65 cal. bei 21°. Die Lösungswärme beträgt für $^1/_2$ Äq. (250,5 g), $C_6H_5Ba^1/_2SO_4.^1/_2H_2O$ —6,767 cal. Durch Zers. dieses Salzes im Kalorimeter mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhält man eine Wärmeentwickelung von 9,915 cal. bei 21°, woraus man schliefsen kann, dafs die Rk. $C_{62}H_6SO_4 + ^1/_2BaO$ = gelöstes Salz + 13,5 cal. entwickeln würde. Die auf diese Weise erhaltene freie Säure entwickelt:

$C_6H_6SO_4$ (174 g) gelöst + $^1/_2K_2O$ + 13,07 cal.
$C_6H_6SO_4$ „ „ + K_2O + 7,376 cal.

Oben wurde als Neutralisationswärme durch das 2. Äq. Kali 7,65 cal. gefunden. Nimmt man das Mittel aus beiden Zahlen, so hat man 7,513, und in Summa 13,07 + 7,513 = 20,583. Es ist von Interesse, diese Zahlen mit den früher erhaltenen zu vergleichen.

	p-Verb. $^1/_2Na_2O$	Aseptol $^1/_2Na_2O$	o-Verb. $^1/_2K_2O$
1. Äq.	13,439	13,708	13,070
2. Äq.	8,960	8,561	7,513.

Diese Zahlen zeigen, dafs, wenn die Schwefelsäure in der o-Stellung ist, die Neutralisationswärme durch das 2. Äq. geringer ist, als wenn sie sich in der p-Stellung befindet, während die Neutralisationswärme für das erste Äquivalent sich nicht ändert. Die Zahlen für das Aseptol beweisen, dafs dieses Prod. nur p-Phenolsulfonsäure, gemischt mit etwas o-Phenolsulfonsäure, ist. Bis jetzt hielt man das Aseptol des Handels für o-Säure.

Die freie *Monobrom-o-phenolsulfonsäure*, $C_6H_5BrSO_4$ (253 g), entwickelt mit $^1/_2$ Äq. Na_2O + 13,88 cal., mit Na_2O + 10,623 cal. in Summa 24,503 cal., woraus folgt, dafs durch Substitution des H durch Br die Neutralisationswärme des zweiten $^1/_2$ Äq. erhöht wird. (Cr. **109**. 306—8. [19/8.*].) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

F. Güttich, *Untersuchung von Bromkalium.* Vf. fand dasselbe durch Barium verunreinigt, wahrscheinlich, weil zur Herstellung des Salzes Brombarium verwendet worden war. (ApZ. **4**. 763. 20/7.) SACHSSE.

B., *Zur Prüfung von Zincum oxydatum.* In dem Artikel über Prüfung von Zinc. oxydat. pur. (**89**. II. 341) ist die Abwesenheit von Pb angenommen, wenn die essigsaure Zinklsg. auf Zusatz von überschüssigem NH_3 völlig klar bleibt. Auf diese Weise kann eine ziemlich erhebliche Verunreinigung mit Blei übersehen werden. Zum Bleinachweis dürfte sich das Auflösen des Präparates in verd. H_2SO_4 (1 Tl. Zinkoxyd in 20 Tln. H_2SO_4 dil. Ph. G. II) sehr empfehlen, wobei sich das Pb als $PbSO_4$ ausscheidet. Die essigsaure Lsg. vieler bleihaltiger Zinkoxydsorten gab mit überschüssigem NH_3 keine Trübung. (PZtg. **34**. 451. 24/7.) PROSKAUER.

Kr., *Zincum oxydatum.* Die Beobachtung (s. vor. Ref.), dafs Zincum oxydatum venale öfter bleihaltig sei und sich wohl in Essigsäure klar löse, dagegen mit verd. H_2SO_4 eine stark trübe Lsg. darbiete, ist zwar richtig, doch nicht immer für Blei mafsgebend, da die Trübung auch von einem Gehalte an Kieselsäure herrühren kann. Die H_2SO_4 scheidet die letztere in der unl. Modifikation ab, welche sich, im Gegensatze zu Bleisulfat, erst in einigen Tagen zu Boden setzt. Die Essigsäure dagegen macht die durchscheinende Modifikation der Kieselsäure frei. Bleigehalt hat Vf. selten im Zinc. oxydat. venale beobachten können, dagegen treten stets die oben erwähnten Rkk. auf, daneben noch Eisengehalt. Die Lsg. in Essigsäure pflegt infolge der Ggw. kleiner Mengen Schwefelzink nicht völlig blank zu sein. Die Rkk. geben, neben dem gröberen Korne, ein gutes Merkmal ab, um Zinc. oxyd. venale von gefälltem Zinkoxyd zu unterscheiden, da eben die SiO_2 in ersterem nie fehlt. (PZtg. **34**. 471. 3/8.) PROSK.

Amédée Vée, *Darstellung pharmazeutischer Extrakte.* Es sind schon verschiedene Verss. gemacht worden, durch Gefrierenlassen die Konzentration von pharmazeutischen Extrakten zu bewirken (vergl. **89**. I. 446), und eine Verbesserung dieser Methode bildet den Gegenstand von Vf's. Mitteilung. Läfst man reines W. oder W., welches nur wenig mit gelösten Substanzen beladen ist, gefrieren, so entstehen kompakte Eisstücke, welche an die Wandungen des Gefäfses und das Rührwerk sich ansetzen und dieses unbeweglich machen. Um die Mutterlauge, welche dieses Eis imprägniert, zu gewinnen, mufs man dieses zerreiben. Ist aber eine gewisse Menge extraktiver Substanz in Lsg., nur etwa so viel, wie in den natürlichen Pflanzensäften vorhanden, so wird die Kohäsion des Eises vernichtet, und es ballt sich beim Umrühren nicht mehr zusammen. Man erhält einen Eisbrei, der für das Absaugen sehr geeignet ist. Das Prinzip der Methode des Vf's. besteht daher darin, nur solche Fll. dem Gefrieren zu unterwerfen, welche hinreichend beladen sind, um nicht kompaktes Eis zu geben. Es ist dies durchführbar, indem man z. B. entweder die ersten Prodd. des Verdrängungsverfahren, oder einer ersten Maceration mit absichtlich wenig W. dem Gefrieren zunächst unterwirft. Die Apparate und Maschinen, welche bei diesem Verfahren angewandt werden, beschreibt Vf. zum Schlusse seiner Abhandlung in ausführlicher Weise. (JPCh. [5.] **20**. 52—59. 15/7.) SACHSSE.

Balland, *Anwendung der Kälte zur Darstellung der Extrakte.* Der Artikel ist biographisch. Vf. bespricht die Verdienste von ASTIER (gestorben 1837) um diese Frage. Als infolge der Kontinentalsperre die französischen Chemiker bestrebt waren, den Kolonialzucker durch einheimischen Zucker zu ersetzen, hat ASTIER Arbeiten über den Traubenzucker veröffentlicht, die neben Bemerkungen über gärungserregende Organismen auch solche über Konzentration des Traubensaftes durch Kälte enthalten. (JPCh. [5.] **20**. 97—99. 1/8.) SACHSSE.

Fr. Söldner, *Über Extractum Malti und seine Untersuchung.* Vf. polemisiert gegen eine Anzahl von in den Helfenberger Annalen veröffentlichte Analysen von Malzextrakten und weist die Unrichtigkeit der angewandten und am oben zitierten Orte beschriebenen Methoden nach. (PZtg. **34**. 442—44. 20/7.) SACHSSE.

Chloralamid. Unter diesem Namen wird von der vormals E. SCHERING'schen chemischen Fabrik ein Kondensationsprod. aus Chloral und Formamid der Zus.

$CCl_3C(OH)H(HCONH)$ in den Handel gebracht, welches von v. Mering, Reichmann, Hagen und Hüfler als Schlafmittel empfohlen wird. Es bildet weiße, etwas bitter schmeckende, bei 115° schm. Krystalle und zerfällt beim Destillieren in seine Komponenten; es ist ll. in 10 Tln. k. W. und in 1,5 Tln. 96%ig. A., ll. in h. W., von welchem es aber bei Temperaturen über 60° in die Komponenten zerlegt wird. Alkalien spalten den Körper ebenfalls leicht, während verd. Säuren ohne Einfluſs sind. Die schlafbringende Dosis ist 1—3 g; vor dem Chloral hat das Mittel den Vorzug, daſs es die Atmung und Herzthätigkeit nicht beeinfluſst, insbesondere den Blutdruck nicht herabsetzt und die Verdauung nicht stört. Höchste Einzeldose würde 3,5 g, höchste Tagesdose 7 g sein. (PZtg. **34**. 489—90.) Bodländer.

Einfluſs des Antipyrins *auf die Löslichkeit des Chinins.* Antipyrin erhöht die Löslichkeit des salzsauren Chinins in W. So l. sich ein Gemisch von 1 g salzs. Chinin und 0,4—0,5 g Antipyrin in 2 g W. von 25—30°, ein solches von 1 g salzs. Chinin und 0,20—0,25 g Antipyrin in 2 g W. von 45—50°, während 1 g salzs. Chinin für sich erst in 2 g W. von 52,5—56,25° l. Während freies Chinin aus seiner rein wss. Lsg. beim Erkalten auskrystallisiert, bleibt eine wss. Lsg. von Chinin und Antipyrin lange Zeit klar. Analog verhält sich das valeriansaure Chinin. Diese Eigenschaft des Antipyrins ist von beträchtlicher praktischer Bedeutung. Sie erlaubt die Darst. haltbarer Lsg. von Chinin ohne den Zusatz einer Säure, wodurch die Anwendung des Chinins zu subkutanen Injektionen erleichtert werden wird. (Or. **12**. 209. Juni.) Bornträger.

Manseau, *Einwirkung von Jod auf Antipyrin.* Eine Lsg. von Antipyrin bleibt durch allmählichen Zusatz von Jod anfangs ungefärbt und klar, bis ein Punkt eintritt, wo die Lsg. sich gelbrot färbt, und ein dauernder Nd. bleibt. Diese Rk. kann zur Prüfung des Antipyrins dienen. Man l. 1 g Antipyrin in 100 ccm W. auf, setzt Stärkelsg. hinzu und erwärmt auf 40—42°. Zu dieser Lsg. fügt man eine Jodlsg. (14,39 g J im Liter) so lange hinzu, bis eben Blaufärbung auftritt. Bei reinem Antipyrin sollen hierzu 6 ccm Jodlsg. nötig sein. Es kamen aber Antipyrinmuster vor, die nur 0,0724 g J (statt 0,0863 g) erforderten. Dieselbe Rk. läſst sich auch zum Nachweise von Antipyrin im Harn verwenden. Die Fe_2Cl_6-Rk. ist nicht scharf genug und tritt erst bei 0,2—0,25 g Antipyrin in 1 l Harn auf, obgleich sie bei gleichzeitiger Ggw. von Alkaloiden keine zweifelhaften Resultate giebt. Für genannten Zweck wendet man eine Lsg. von 12,5 g Jod, 25 g Jodkalium in 1 l W. an. Tritt in 10—20 ccm Harn mit einigen Tropfen Jodlsg. kein Nd. ein, so ist kein Antipyrin zugegen. Erfolgt ein Nd., der beim Umschütteln nicht verschwindet, so können Alkaloide (Chinin, Strychnin [?]) gegenwärtig sein. Verschwindet der Nd., so kann er durch Antipyrin oder Fermente bedingt sein. In diesem Falle versetzt man 10 ccm Harn mit zwei Tropfen reiner HNO_3 und zehn Tropfen Jodlsg. Tritt nur schwache Trübung ein, so sind Fermente gegenwärtig, erfolgt ein reichlicher dunkelroter Nd., so ist Antipyrin zugegen. (Bull. Soc. Pharm. Bord; Rep. de Pharm. 1889. 299; PZtg. **34**. 459. 27/7.) Proskauer.

Bernhard Fischer, *Zur Löslichkeit des Phenacetins.* Phenacetin ist nicht, wie A. Weller (**89**. II. 343) angiebt, bei 15° in 2500, sondern in 1500 Tln W. l. (PZtg. **34**. 508.) Bodländer.

Kr., *Normales Morphin in Mandelwasser.* Die Ursache des Trübewerdens solcher Lsgg. scheint noch nicht völlig ermittelt zu sein (**88**. 842. 1010. 1162. 1414.). Wäre der Alkaligehalt des Glases an dieser Erscheinung schuld, so würde doch immer eine längere Zeit zur Fällung nötig sein, länger, als der Vorrat solcher Lsgg. ausreicht. Gegen die Erklärung, daſs durch eine Veränderung des Mandelwassers die Trübung hervorgerufen wird, sprechen mehrere vom Vf. gemachte Beobachtungen, die derselbe mitteilt. (PZtg. **34**. 451. 24/7.) Proskauer.

Arnozan, *Wechselwirkung zwischen weifsem Antimonoxyd, Glycerin und Orangeblütenwasser.* Vf. beobachtete, dafs eine Mischung der drei Körper beim Kochen sich rötete; die Rötung tritt nur auf, wenn alle drei Körper anwesend sind, sie tritt aber auch in diesem Falle nicht mit allen Präparaten auf. Die Annahme, dafs die Rötung von Spuren von freier HNO_3 herrührt, ist nicht stichhaltig, weil jene Färbung eine andere ist. (Rép. de pharm.; Schw. W. **27**. 281—83.) BODLÄNDER.

Alfons Langer, *Über die Lycopodiumölsäure.* A. BUKOWSKI (**89**. II. 156) fand in dem aus frischen Lycopodiumsporen gewonnenen fetten, neutral reagierenden Öl 80% Oleïnsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, deren Anwesenheit nur durch drei Elementaranalysen und durch Metallbestimmungen von Salzen festgestellt wurde, während Spaltungs- und Oxydationsverss. nicht angestellt wurden. Vf. weicht in seiner früheren Mitteilung „Über die Bestandteile der Lycopodiumsporen" (**88**. 1282) von den Angaben BUKOWSKIS ab, indem das von ihm untersuchte, sauer reagierende Öl, welches aus älteren Sporen gewonnen war, als Hauptbestandteil 80—86,67% α-Decyl-β-isopropylakrylsäure, $C_{16}H_{30}O_2$, enthielt. Die Anwesenheit der letzteren ergiebt sich aus der Oxydation derselben zu einer Dioxypalmitinsäure (F. 113°), was mit den Angaben von HAZURA u. GRÜSSNER, GRÖGNER u. SAYTZEFF über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren übereinstimmt, nach welchen Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, bei dieser Oxydation Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$, F. 126,5—131°), giebt, welche in demselben Verhältnis zur Ölsäure wie die vom Vf. durch Oxydation erhaltene Säure zur flüssigen Lycopodiumölsäure steht. Der Verlauf der Oxydation ist folgender:

$$\alpha)\ C_{16}H_{30}O_2 + O = C_{16}H_{29}(OH)O_2,$$
$$\beta)\ C_{16}H_{30}O_2 + 2KOH + H_2O = 2KOH + C_{16}H_{30}(OH)_2O_2.$$

Bei Anwesenheit von Oleïnsäure hätten beim Schmelzen mit Ätzkali auch Essigsäure und Palmitinsäure entstehen müssen, während die Schmelzprodd. der flüssigen Lycopodiumölsäure: Buttersäure, Essigsäure u. Laurinsäure waren. (Ar. **227**. 625—31/7. Breslau. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

John Ogle, *Die Zusammensetzung des Traganths.* Ein Muster feinen Traganthgummis enthielt 18,92% W., 35,94% l. Gummi, 2,75% Asche, 42,39% unl. Gummi. Das l. Gummi wird durch A. aus seiner Lsg. in Form einer weifsen, opaken Gallerte ausgeschieden; mit Borax, Natriumtannat und -silicat giebt die wss. Lsg. keinen Nd., wohl aber mit Bleiacetat. Dadurch unterscheidet sich der l. Gummi vom Arabin. Beim Kochen der wss. Lsg. des l. Gummis mit HCl entsteht ein FEHLING'sche Lsg. reduzierender Körper; beim Kochen des l. und des unl. Gummis mit HNO_3 entsteht Mucin. (PTr. **20**. 993. 3; ChZ. **13**. Rep. 224.) BODLÄNDER.

J. B. Nagelvoort, *Cantharidinbestimmung.* Man feuchtet 10 g Cantharidenpulver mit einer 10%ig. Natriumcarbonatlsg. an und maceriert 6 Stdn. Man säuert die M. an, extrahiert im SOXHLET'schen Apparate mit 50 ccm h. Chlf., verdunstet das Chlf., wäscht den Rückstand mit CS_2, l. ihn in Chlf., filtriert, verdampft das Chlf. aus dem Filtrate und wägt das reine, zurückbleibende Cantharidin, nachdem man getrocknet hat. (NedPh. 1889. **1**. 207; ChZ. **13**. Rep. 224.) BODLÄNDER.

M. Desesquelle, *Über Campherphenole.* Campher giebt mit Phenolen und ihren Derivaten flüchtige Verbb.; dieselben entstehen bei einigen Phenolen erst bei höherer Temperatur; so ist z. B. bei Hydrochinon Erwärmen auf 65° notwendig. Auch Salicylsäure und Gallussäure müssen erst mit Campher erwärmt werden, um Verbb. zu geben, während Phenole und Phenolderivate von niedrigem F. sich ohne weiteres bei gewöhnlicher Temperatur mit Campher mischen. (Rep. Pharm. **45**. 289; ChZ. **13**. Rep. 224.) BODLÄNDER.

Ludwig Reuter, *Über die Einwirkung von Chloralhydrat auf Glas.* Ein Aufbewahrungsgefäfs für Chloralhydrat (ein blaues Glas) zeigte an den Wandungen blau

gefärbte Krystalle. Die Unters. des blauen Farbstoffes ergab die Ggw. von Nickel. Die Fl. enthielt Ameisensäure. Es scheint eine wechselseitige Einw. des Chloralhydrates mit den Glasbestandteilen stattgefunden zu haben, und eine Aufnahme von zers. Glasbestandteilen in das Chloral andererseits, womit eine geringe Zersetzung des letzteren zu Formiat verbunden war. Es wäre interessant, zu erfahren, ob auch weifse oder anders gefärbte Gläser ein analoges Verhalten zeigen. (PCH. **30**. 477 bis 78. 8/8.) PROSKAUER.

R. Weber, *Über das Verhalten des Glases zu alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten.* Die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Feuchtigkeit, insbesondere gegen die der Atmosphäre, wird durch das richtige Verhältnis von Kalk zu Alkali bedingt; das beste Verhältnis ist das von 1 CaO : 1 Alkali : 6 SiO_2. Auch bei äther. und alkoh. Lsgg. ist es das denselben anhaftende W., welches die Gläser angreift, und zwar um so mehr, je weicher — alkalireicher und kalkärmer — das Glas ist, u. je mehr W. jene Fll. enthalten. Die Erscheinungen der Angreifbarkeit sind bei diesen Fll. deshalb wahrnehmbar, weil die gebildeten Beschläge in Ä. und A. unl. sind. Die durch den feuchten Ä. hervorgerufenen Ndd. haben denselben Habitus, wie künstlich aus Wasserglas u. Ä. erzeugte Fällungen von der Zus. $4SiO_2.Na_2O + 12H_2O$. Wie Ä. wirkt auch A. auf das Glas, wenn derselbe eine Konzentration bis 95° hat. Bei 80—95° A. scheiden sich Krystalle aus, bei schwächerem A. kommen sie, weil gel., nicht zur Erscheinung. Starker A. hält das W. wesentlich fester, wie Ä. und reagiert nicht in dem Mafse auf das Glas. In verschiedenen Apotheken ausgeführte Unterss. zeigten, dafs alkoh. Tinkturen enthaltende Flaschen mehr oder weniger Beschläge aufwiesen, sich davon nicht reinigen liefsen und oft sehr stark angegriffen erscheinen. Dabei kann auch die organische Substanz der Tinktur die Wirk. verstärken. Das weiche Glas zeigt schon, in Stroh verpackt, auf den Betriebslagerstätten diese Mängel in erheblichem Mafse, wie viel mehr im Gebrauche. Von der Qualität des Glases kann man sich überzeugen, wenn man dasselbe auf Glasstäben über eine mit rauch. Salzsäure gefüllte Schale legt, das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt und 24 Stdn. stehen läfst. Dann läfst man das Glas an staubfreier Luft trocknen und beobachtet, ob es angegriffen ist. Das Glas ist minderwertig, sobald dies in erheblichem Mafse der Fall ist. Eine andere Prüfung, insbesondere auf Ätherwiderstandsfähigkeit, besteht darin, dafs man das trockene Glas in gewöhnlichen oder besser mit W. geschüttelten Ä. legt. Die angekauften Gläser soll man vor dem Gebrauche entstrohen und in einem mäfsig trockenen, säurefreien Raume (nicht Keller oder Boden) etwa $^1/_4$ Jahr lang probeweise aufstellen. (PZtg. **34**. 471—72. 3/8.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Berthelot, *Bemerkungen über die Fixierung des Stickstoffes durch Ackererden.* Vf. veröffentlicht eine neue Reihe von Verss. über die Fixierung sowohl unter dem Einflusse von Mikroben als von höheren Pflanzen (s. u.). Ehe er sich indes zu der Beschreibung derselben wendet, unterwirft er die neuerdings wieder von SCHLÖSING erhaltenen negativen Resultate (**89**. II. 505) einer Kritik. Dieselbe betrifft zunächst den von SCHLÖSING angewandten Boden. Derselbe hat Leguminosenboden genommen in der Absicht, einen an N-fixierenden Organismen reichen Boden zu haben, aber gerade dieser ist in den Augen des Vf.'s für den Vers. nicht geeignet. Denn gerade die Leguminosen fixieren vorzugsweise N, und ein solcher Boden wird daher soviel N bereits fixiert haben, als er seiner Natur nach fixieren kann. Dabei ist daran zu erinnern, dafs die N-Fixierung im Boden nicht unbegrenzt weiter geht, sondern au hört, sobald ein gewisses Maximum von N aufgenommen ist. SCHLÖSING hat ferner seine Versuchserden in Gefäfsen aufgehoben, die damit bis zu ein Drittel gefüllt und aufserdem verkorkt waren. Dieser Verschlufs wurde nur 1 Stunde lang pro Woche

gelüftet. Der Wassergehalt der Erden schwankte zwischen 13,0 u. 14,9%. Endlich wurden die Verss. fast alle Ende August begonnen, nach der jährlichen Vegetationsperiode. Jede dieser Bedingungen ist für den Erfolg ungünstig. Aus der beschränkten Atmosphäre wird sehr bald Sauerstoff absorbiert, und in der O-armen und feuchten Atmosphäre entwickeln sich rasch anärobie Organismen, während die fixierenden Alg sterben oder ihre Thätigkeit einstellen müssen. Auf der anderen Seite kann Stickstoff unter diesen Umständen entwickelt werden, wie die Verss. von Remy und anderen gezeigt haben. Der Wassergehalt der Schlösing'schen Erden befindet sich gerade an der äufsersten Grenze, denn Vf. hat früher gezeigt, dafs derselbe in der Erde nicht 12—15% überschreiten darf, wenn man mit Sicherheit noch Fixierung erwarten will. Dieselbe findet aufserdem hauptsächlich nur in der lebhaftesten Vegetationszeit statt, also vom Ende April an bis zum Sommer.

Will man einem wissenschaftlichen Resultate widersprechen, so mufs man die betr. Verss. unter denselben Bedingungen wiederholen, unter denen sie angestellt sind. Diese einfache Regel hat Schlösing eigentümlicher Weise hartnäckig vernachlässigt. (Cr. **109**. 277—80. [19/8.*].) Sachsse.

Berthelot, *Untersuchungen über die Fixierung des Stickstoffes durch die Ackererden, Einfluſs der Elektrizität.* Verf. hat vor mehreren Jahren gezeigt, dafs unter dem Einflusse elektrischer Entladungen organische Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Dextrin etc. N fixieren können, er untersucht nunmehr, wie weit diese Erscheinungen bei der Fixierung des N durch Boden u. Pflanze mit ins Spiel treten. Es ist nicht ganz leicht, Wirkungen dieser Art unter möglichst natürlichen Bedingungen nachzuahmen. Die Anordnung, bei welcher Verf. schliefslich stehen geblieben ist, bestand, wie derselbe kurz und unter Hinweis auf spätere ausführliche Beschreibung mitteilt, darin, die Erde allein u. die Erde mit der Pflanze in ein elektrisches Feld zu bringen, in welchem zwischen der Erde und den das Feld begrenzenden Metallblättchen eine konstante Differenz erhalten wird. Zu den Verss. wurden zwei verschiedene Erden angewandt. Die eine war beinahe mit N gesättigt (1,702 g pro Kilogramm), die andere war N-ärmer (1,218 g pro Kilogramm). Dieselben wurden in verschiedener Weise verteilt, nämlich in Porzellantöpfen von 282 qcm Durchschnitt, in dicker Schicht mit einem Gewichte von 2—3 kg und auf Tellern in dünner Schicht. Ersteres ist die für die Fixierung günstige Bedingung, unter letzteren Verhältnissen findet keine Fixierung statt. Diese Gefäfse wurden teils unter einem Schutzdach an die freie Luft gestellt, teils kamen sie unter grofse hermetisch schliefsende Glocken, die hell beleuchtet, aber vor der direkten Sonne geschützt waren. Die an freier Luft stehenden Teller wurden jeden Tag befeuchtet, was indessen nicht verhinderte, dafs sie rasch austrockneten. Bei den mit Erde gefüllten Tellern und Töpfen, welche dem Einflusse der Elektrizität ausgesetzt wurden, war der das Potential regulierende Abstand zwischen der Erde und der oberen Metallplatte 3—4 cm. In den Töpfen indes, in welchen sich die Pflanzen entwickelten, wurde dieses Potential durch viel komplizierte Einrichtungen bestimmt.

Die ersten Verss., welche Vf. mitteilt, betreffen die nackte Erde mit 1,218 g N pro kg. Die Dauer dieser Verss. war vom 5. Juni bis 9. Aug. Nr. 107. Freie Luft, nicht elektrisiert, 148 g Erde in einem Teller. Nr. 108. Dasselbe Gewicht und dieselbe Anordnung, jedoch elektrisiert, das Potential an den Grenzen des elektrischen Feldes ist 33 Volts, + Pol in der Erde. Nr. 109. Gleiche Verhältnisse, nur unter einer Glocke, — Pol in der Erde. Nr. 110. Gleiche Verhältnisse wie bei 109, indes das vierfache Potential von 132 Volts, + Pol in der Erde. Resultate:

	107	108	109	110
Anfänglicher Stickstoff	0,180 g	0,180 g	0,180 g	0,180 g
N zu Ende des Versuches	0,179 „	0,176 „	0,188 „	0,191 „
Gewinn	Null	Null	4,4%	6,1%.

In den beiden Verss. 107 und 108, bei welchen die Erde in dünner Schicht der freien Luft ausgesetzt war, katte keine Fixierung stattgefunden, weil das Austrocknen und Wiederbefeuchten, und die Oxydation, welcher die Erde unter diesen Verhältnissen ausgesetzt ist, ganz ungünstig wirkt. Bei den Erden unter der Glocke (109 u. 110). welche nicht austrockneten, entsprach der gröfsere Gewinn dem stärkeren Potential.

Die Dauer der folgenden Verss. war vom 18. Mai bis 23. Juli, es wurde dazu die Erde mit 1,702 g N pro kg benutzt, welche in Töpfe kam, das Gewicht betrug pro Topf zwischen 2,139 und 3,112 kg. Die Erde wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 10% gebracht. Die an freier Luft stehenden Töpfe wurden aufserdem täglich mit 50 ccm W. befeuchtet, dessen N-Gehalt mit in Rechnung gestellt wurde, in der nachfolgenden Übersicht von uns aber gleich mit dem anfänglichen Stickstoffe vereinigt ist. Nr. 84 freie Luft, nicht elektrisiert. Nr. 87 freie Luft, 33 Volts, + Pol in der Erde. Nr. 78 Glocke, nicht elektrisiert. Nr. 81 Glocke, 33 Volts, — Pol in der Erde. Der N zu Ende des Vers. wurde in der oberen Schicht der Erde, welche $^1/_4$ der ganzen M. ausmachte, und in der unteren, $^3/_4$ des Ganzen ausmachenden Schicht gesondert bestimmt, worauf die Bezeichnungen in der Tabelle weisen, welche angeben, wieviel pro Kilogramm in dieser oberen, resp. unteren Erdschicht zuletzt N in Grammen enthalten war, während der „anfängliche Stickstoff", wenigstens bei den zwei ersten Verss., sich nicht auf das Kilogramm bezieht.

	84	87	78	81
Anfänglicher Stickstoff	3,643 g	5,299 g	1,702 g	1,702 g
N zu Ende des Vers. obere Schicht	1,703 „	1,758 „	1,752 „	1,701 „
N zu Ende des Vers. untere „	1,737 „	1,762 „	1,749 „	1,794 „
Gewinn	2%	3,5%	2,7%	4%.

Es wurden endlich noch Verss. mit Erde angestellt, in welcher sich Pflanzen befanden, und zwar in der einen Versuchsreihe Wicken, in der anderen Lathyrus. Die Versuchsresultate sind wegen Vermehrung der experimentellen Schwierigkeiten nicht ganz bündig, weshalb sich Vf. auf Mitteilung der relativen Gewinne beschränkt. Die Zahlen geben an, wieviel der N des ganzen Systemes (Boden und Pflanze) prozentisch zugenommen hat. *Wicke.* Nr. 82 freie Luft, nicht elektrisiert. Nr. 85 freie Luft, 33 Volts, — Pol in der Erde. Nr. 76 Glocke, nicht elektrisiert. Nr. 79 Glocke, 33 Volts, + Pol in der Erde. Dauer vom 18. Mai bis 13. Juni. Nr. 83 wie 82. Nr. 86 wie 85. Nr. 77 wie 76. Nr. 80 wie 79. Die angewandte Erde war die mit 1,702 g N pro Kilogramm.

Nr. 82	4,5%	Nr. 76	7,0%	Nr. 83	4,9%	Nr. 77	2,0%
„ 85	6,4 „	„ 79	6,0 „	„ 86	6,6 „	„ 80	7,1 „.

In allen Fällen, aufser einem, hat der elektrisierte Topf mehr N fixiert, als der andere.

Die letzten beiden Verss. beziehen sich endlich auf die N-ärmere Erde (1,218 g pro kg) und auf Wicke. Gewinn in Prozenten des Systemes, 5. Juni bis 9. August. Nr. 106 freie Luft, nicht elektrisiert, 16,6%. Nr. 105 freie Luft, 33 Volts, + Pol in der Erde, 22,4%. Mit dieser Erde, welche noch nicht mit N gesättigt war, sind also die fixierten Mengen beträchtlicher, als mit der N-reicheren Erde, und zu Gunsten des elektrischen Topfes, wie überhaupt fast bei den ganzen Versuchen. Dieselben scheinen es also wahrscheinlich zu machen, dafs die Elektrizität die Fixierung des N auf die nackte Erde und im Laufe der Vegetation begünstigt. (Cr. **109**. 281 bis 287. [19/8.*].) SACHSSE.

A. Gautier, *Fixierung von Stickstoff.* Vf. macht zu der Mitteilung von BERTHELOT (s. o.) noch seinerseits einige Zusätze. Er hat bereits 1882 Verss. angestellt, um die zuerst von NOLLET im 18. Jahrh. ausgesprochene Meinung zu prüfen, dafs die Elektrizität die Vegetation anregen könne. Durch Erde in Blumentöpfen, in

welcher sich Bohnen, Luzerne und Wicken befanden, wurde ein elektrischer Strom geleitet, wobei beobachtet wurde, daſs diese Pflanzen, deren Erde feucht erhalten wurde, viel besser wuchsen, als daneben stehende Kontrollpflanzen. Nach Verlauf von 4—6 Wochen hatten sie eine auſserordentliche Stärke, und nach Volum und Gewicht ungefähr das Doppelte von den nicht elektrisierten Pflanzen erreicht. (Cr. **109**. 287. [19/8.*].) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Babanek, *Die uranhaltigen Skapolithglimmerschiefer von Joachimsthal.* Das genannte von F. v. SANDBERGER auf seine Erzspuren untersuchte Gestein ergab nach diesem Forscher einen bemerkenswerten Gehalt an mkr. Körnchen von Uranpecherz. Dieser Bestandteil des Glimmerschiefers ist nach SANDBERGER der Ursitz der in den Joachimsthaler Erzgängen auftretenden Uranerze. In einer Abhandlung hat nun v. SANDBERGER in Anbetracht der Unbeständigkeit der Joachimsthaler Erzmittel vorgeschlagen, die Uranerze durch geeignete Aufbereitung direkt aus dem Glimmerschiefer, von dem unbegrenzte Mengen zur Verfügung stehen, zu gewinnen. Diesen Vorschlag auf seine praktische Bedeutung zu untersuchen, hat der Vf. mit vorliegender Arbeit unternommen. Es wurden 5 cbm der quarzreichen Skapolithschiefer verpocht und geschlämmt. Der Schlich ergab einem Gehalt von 0,3% U_3O_4. Behufs Anreicherung wurde dieser Schlich einer weiteren Konzentration unterworfen, wobei sich ein Gehalt von 0,95% U_3O_4 herausstellte. Die Kosten des gesamten Versuches belaufen sich auf 27 fl. und die Erze für 1 kg Uranfarbe aus den Skapolithschiefern auf 41,48 fl., wozu noch mehrere Gulden für Fabrikationskosten der Farbe selbst kämen, während der Verkaufspreis der Uranfarbe sich gegenwärtig nur auf 22 fl. stellt. (Ö. **37**. 343—45. [27/7.].) SAUER.

C. A. MacMahon, *Über Hornblendeschiefer und gebänderte krystalline Schiefer von Lizard.* Die Hornblendeschiefer sind frei von Quarz und führen Pyroxen; die Schieferung soll nicht auf dynamometamorpher Umformung beruhen, sondern der Ausscheidung der Hornblende in parallel zur Ablagerung orientierten Ebenen zuzuschreiben seien. Diese Hornblendeschiefer werden auf ursprüngliche Aschenablagerungen zurückgeführt. Als zu den „Granuliten" gehörige Gesteine wurden solche bezeichnet, die aus dunklen dioritischen und hellen granitischen Bändern bestehen. Die letzteren wurden nachträglich in die dioritische Hauptmasse injiziert. (Lond. Geol. Soc. [22/5.*]; PMg. [5.] **28**. 139—40.) SAUER.

F. Rutley, *Über Tachylyt des Victoria Park bei Glasgow.* Schmale Basaltgänge durchsetzen carbonische Schiefer, sinken bis zur Breite eines Zolles herab, werden nach der Grenze zu dicht sphärolitisch, zuletzt an der Grenze vollendet glasig. Die Glassubstanz ist als nahezu farblose innere Zone und als kaffeebraune, wahrscheinlich aus eingeschmolzenem Schiefer hervorgegangene äuſsere braune Zone entwickelt. (Lond. Geol. Soc. [22/5.*]; PMg. [5.] **28**. 143—44.) SAUER.

J. W. Judd, *Über das Wachstum von Krystallen in Eruptivgesteinen nach deren Erstarrung.* Vf. geht von der bekannten Beobachtung SORBY's aus, welche ergab, daſs in den sogenannten krystallinen Sandsteinen die klastischen Quarzkörner eine nachträgliche Vergröſserung u. Ergänzung zu Krystallindividuen erfahren haben, und glaubt, daſs auch in kompakten tertiären granophyrischen Eruptivgesteinen dieselbe Erscheinung, und zwar in erster Linie mit Bezug auf porphyrische Feldspatkrystalle zu konstatieren seien. Als ein besonders eklatanter Fall erschien ihm folgender: In einem stark verwitterten, seinem Habitus nach zu den Labradorporphyriten, seinem mutmaſslichen tertiären Alter nach aber zu den Augitandesiten zu stellenden Eruptivgesteine zeigten die porphyrischen, zwillingsgestreiften Plagioklase auffällig unregelmäſsig zackig verlaufende Konturen, das Innere der Krystalle war verwittert,

kaolinisiert, von Rissen durchzogen, die äufsere Zone auffällig frisch. Die unregelmäfsigen lappigen Konturen fehlten da, wo andere Krystalle direkt anstiefsen.

Vf. glaubt, hieraus schliefsen zu sollen, dafs, nachdem die porphyrischen Feldspate bereits bis zu einem gewissen Grade verwittert waren, eine Vergröfserung derselben auf Kosten der sich leicht umwandelnden glasigen Grundmasse vollzog; daher die nach aufsen unregelmäfsig sich darstellenden Konturen, daher die frische Beschaffenheit der Aufsenzone. Zum Schlufs wird auch noch auf das Wachstum in Krystallen in kontaktmetamorphischen Gesteinen als Analogon hingewiesen. (Ref. gestattet sich, hierzu folgendes zu bemerken. Die porösen Sandsteine können ebensowenig wie die kontaktmetamorphisch umgewandelten Thonschiefer oder Grauwacken als gleichwertige Beispiele für die Neubildung von Krystallen in bereits festen Gesteinen angeführt werden; in ersteren ist es die poröse Struktur, in letzteren die Erhitzung jedenfalls unter Zutritt von Wasserdämpfen, welche die Mineralneubildung erleichterten, bez. ermöglichten. Die vom Vf. an den Feldspatkrystallen seines Porphyrites beobachtete Erscheinung läfst sehr wohl eine andere Erklärung zu. Die zonar aufgebauten porphyrischen Feldspäte mit von innen nach aufsen zunehmender Acidität werden naturgemäfs bei eintretender Verwitterung in ihrem inneren basischen Kern zuerst angegriffen werden, während die schwer verwitternde albitische Randzone frisch bleibt. Die unregelmäfsige Begrenzung dieser Feldspäte kann aber sehr wohl daher rühren, dafs bei der Ausscheidung der Krystalle letzter Generation von neuem eine Erhöhung der Temperatur eintrat, damit war aber auch die Möglichkeit gegeben, dafs sich aus dem wiederum etwas flüssig gewordenen, sauren Magma neue Feldspatmoleküle in beschränktem Mafse ausschieden und zur Vergröfserung der bereits vorhandenen porphyrischen Einsprenglinge beitrugen. D. Ref.) (Lond. Geol. Soc. 1889. 175—85. Mai.)

Sauer.

J. W. Judd, *Die tertiären Vulkane der westlichen schottischen Inseln.* Die vorliegende Arbeit giebt einen Überblick der seit 1874 vom Vf. über diesen Gegenstand geführten Unters. und enthält eine Zurückweisung der von A. Geikie gegen die vom Vf. entwickelten Ansichten über die vulkanischen Erscheinungen der westschottischen Inseln erhobenen Einwürfe. — Auf diesen Inseln finden sich echte Tiefengesteine vom Typus der Gabbros und Granite, welche durch alle möglichen Zwischenstufen Übergänge zeigen in mikrokrystalline, sowie echte glasige Gesteine, auch in wasserhaltiger Entwickelung als Pechsteine. Vf. glaubt, 5 grofse Eruptionszentren annehmen zu müssen, diejenigen von Mull, Ardna murchan, Rum, Skye, Kilda, die sich durch vielfache Aufeinanderfolge basischer und saurer Lavaströme, ausgedehnte Aschen- und Agglomeratablagerungen und die Häufung intrusiver Ergüsse kenntlich machen. Die basischen Intrusionen lieben es flötzförmige Lager zu bilden, während die sauren M. die Brotform der Laccolithen annehmen. Die Intrusivmassen sind von allen charakteristischen Erscheinungen kontaktmetamorpher Einwirkungen auf das umgehende Nebengestein begleitet. Der Erhaltungszustand der Gesteine ist ein oft wechselnd verschiedener, so dafs z. B. manche typisch frischen Basalten, andere mehr Diabasen gleichen. Durch Wechsellagerung der geflossenen Laven mit Flufskiesen, durch die Einschaltung von Lignitablagerungen und solche von Laterit ähnlichen Bildungen wird der subaërische Charakter der in Frage kommenden Lavaströme sicher gestellt, sowie auch jener besonders durch Zirkel's Arbeiten in der Litteratur fest eingewurzelter Irrtum beseitigt, dafs die betreffenden Eruptivgesteine nicht paläozoischen, sondern tertiären Alters sind. Was die relative Zeitfolge der Eruptionen betrifft, so glaubt Vf., annehmen zu müssen, dafs die sauren Glieder der tertiären westschottischen Eruptivgesteine die älteren, die basischen die jüngeren sind, dessungeachtet mögen bei der langen Zeitdauer der Eruptionsepochen noch saure Nachschübe stattgefunden haben, welche naturgemäfs dann die ältesten basischen Gesteinsmassen gangförmig durchsetzen. Ein deutlicher Beweis für diese Altersbeziehungen ist unter

anderen auch das Vorkommen von Fragmenten felsitischer saurer Glieder in basischen Massen. Die vordem vom Autor für eine grofse Gruppe von Mittelsteinen angewandte allerdings sehr vage Bezeichnung „felstone" wird gegenwärtig dahin präzisiert, dafs unter derselben die Augitandesite zu verstehen seien. (Q. Geol. Soc. 1889. 187—219. Mai.) SAUER.

C. Angermann, *Die Naphtafelder von Wietrzno.* Vf. zeigt an der Hand der tektonischen Verhältnisse dieses Gebietes, dafs die zahlreichen ergebnislosen Bohrungen auf völliger Nichtbeachtung des tektonischen Baues der Schichten beruhen, und quellen nur längs der Aufbruchslinie eines bestimmt orientierten steilen Schichtsattels zu erwarten seien. (RWi. **39**. 280—88.) SAUER.

Frank Clowes, *Niederschläge von Bariumsulfat aus Grubenwässern.* In Röhren, die zur Ableitung der Grubenwässer dienten, fand sich ein dicker Belag, bestehend aus abwechselnd braunen und weifsen Lagen eines ziemlich weichen Materiales, der Hauptsache nach aus Bariumsulfat, neben kleinen Mengen von Strontiumsulfat, Gips, Kieselsäure, Thonerde und Eisen bestand. Das Wasser, welches zur Zeit der Untersuchung des Belages durch die Röhren ging, enthielt keine Spur Baryum oder Strontium, so dafs es nicht möglich war, für die Bildung des Belages eine genügende Erklärung zu geben. Die Masse war ganz amorph. (RSP. [20] ChN. **60**. 80—81.) BODLÄNDER.

Jahacle, *Über den Ursprung der artesischen Brunnen in der französischen Sahara.* Die Wässer stammen nach der Ansicht des Vf's. aus quaternären Schichten, die sich mehr und mehr erheben, je mehr man auf der einen Seite sich Rhadames, auf der anderen Seite In Salah nähert, indem man die alten Flufsbetten des Igharghar und des Oued-Mia hinansteigt. (JPCh. [5.] **20**. 102—7. 1/8.) SACHSE.

E. Reichardt, *Chemische Untersuchung des Wassers der neuen (Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen.* Nachdem früher SONNENSCHEIN und später (Ar. **214**. 252) die Salzquelle nach ihrem Gehalt u. s. w. beschrieben hatten, wie sich herausstellte, dafs dieselbe einen stärkeren Chlorcalciumgehalt als die Eisenquelle in Kreuznach besitzt, folgt in vorliegender Abhandlung die Beschreibung der zweiten am Fufse des Ottilienberges gefundenen Quelle. Es wurden folgende Zahlen gefunden: Wärme: 13,1° C.; Reaktion: neutral; D^0. 1,0095; D^{25}. 1,0075; Abdampfungsrückstand im Mittel auf 1 l = 14,20 g (bei 100° getrocknet). Im Liter waren vorhanden: 6,4520 g NaCl; 0,1644 g KCl; 0,0278 g LiCl; 4,4402 g $CaCl_2$; 0,0182 g $MgCl_2$; 0,0475 g NaBr; 0,00024 g NaJ; Spuren von Rb und Cs; 0,514 $CaSO_4$; 0,0497 g $Ca(HCO_3)_2$; 0,00019 g $Ba(HCO_3)_2$; 0,00030 g $Sr(HCO_3)_2$; 0,0003 $Fe(HCO_3)_2$; 0,00018 g $Mn(HCO_3)_2$; 0,0117 g SiO_2; 0,0340 g organische Substanz; 5,780 ccm freie Kohlensäure bei 13,1° C. und 760 mm B. — Die neue Ottilienquelle ist also eine um etwas mehr als die Hälfte stärkere Salzsoole als die ältere Quelle und kommt wohl auch aus tieferen Schichten. Beide Quellen enthalten nur Spuren von Eisen und Mangan, woraus sich ihr gleicher Ursprung ergiebt. Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs dem hohen Chlorcalciumgehalt beider Quellen, wonach dieselben auch mit dem Namen Chlorcalciumsoolen bezeichnet werden, die bedeutende Heilkraft derselben zugeschrieben wird. (Ar. **227**. 645—49. [31/7.] Halle.) WACHTER.

T. L. Phipson, *Über das arsenhaltige Wasser von Court St. Etienne.* Das Vorhandensein von Arsenik in dem W. der Quelle wurde entdeckt, als die bejahrten Insassen eines Armenhauses, die die Quelle benutzten, eine jugendliche Farbe und Frische erhielten, aber schon nach ½jähriger Benutzung schnell hinter einander starben. Das W. enthält in der Gallone 0,7 Gran Arsensäure; ob dieser Gehalt ein konstanter ist, ist noch nicht festgestellt. Die Quelle entspringt in der Nähe von Arsenkieslagern. (ChN. **60**. 67—68.) BODLÄNDER.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 14. 5. Oktober.

62. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Heidelberg.

Abteilung für Chemie.

Sitzung vom 19. Sept. 1889.

A. P. N. Franchimont, Leiden, *Über die Wirkung der Salpetersäure auf organische Körper und den Einfluſs, welchen gewisse Atomgruppen darauf ausüben.* Es handelt sich um die Wirkung der Salpetersäure auf solche organische Körper, welche an Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Wasserstoff enthalten. Die Wirkung der Salpetersäure ist gewöhnlich die Nitrierung, so daſs also NO_2 eintritt. Der Wasserstoff ist aber dazu an sich nicht befähigt, und muſs durch negative Elemente beeinfluſst werden. Die Verss. wurden stets mit ganz reiner, vollkommen wasserfreier Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und im Überschuſs der Säure ausgeführt. Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe werden an sich durch Salpetersäure nicht angegriffen; wird aber Sauerstoff eingeführt, so werden sie angegriffen; auch ist dieses der Fall, wenn Wasserstoff an Stickstoff gebunden ist. CH_4 und NH_3 werden an sich nicht angegriffen, wird aber OH eingeführt, so daſs z. B. Methylalkohol entsteht, so findet die Einw. der Salpetersäure statt. Nicht alle Körper, in welchen Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden kann, werden durch Salpetersäure angegriffen. Besitzt ein Körper einen gewissen Grad von Negativität, und erhöht man dieselbe durch weitere Einführung negativer Elemente oder Elementengruppen, so wird der vorher durch Salpetersäure angreifbare Körper nun derselben gegenüber widerstandsfähig, was aber durch weitere Erhöhung der Negativität wieder aufgehoben wird, und ist dieser Wechsel der Reaktionsfähigkeit bei immer vermehrter gröſserer Negativität eine Art wellenförmige Erscheinung. Führt man in Ammoniak Acetyl ein, so wird der resultierende Körper nun von Salpetersäure angegriffen. FRANCHIMONT führte nun eine Reihe von Körpern auf, welche auf diese Rk. untersucht worden waren. Solche waren u. a.:

Reihe a. $CH_3.NHH$, wird von Salpetersäure nicht angegriffen.
$CH_3.NHCH_3$, wird von Salpetersäure nicht angegriffen.
$CH_3.NHCOCH_3$, wird von Salpetersäure angegriffen.
$CH_3.NHCO{-}OCH_3$, wird von Salpetersäure angegriffen (Urethankörper).
$CH_3.CO{-}NH{-}CO{-}OCH_3$, wird von HNO_3 weniger als die vorige Verb. angegriffen.
$CH_3O{-}CO{-}NH{-}CO{-}OCH_3$ wird von HNO_3 nicht mehr angegriffen.

Reihe b. $CH_3.CO$ >NH wird von HNO_3 angegriffen.
$CH_3.CO$
$CH_2{-}CO$ >NH (Succinimid) wird von HNO_3 nicht mehr angegriffen.
$CH_2{-}CO$

Reihe c. *Dimethylaminderivate*:
$(CH_3)_2NH$, wird von HNO_3 nicht angegriffen.

$(CH_3)_2N$, wird von HNO_3 nicht angegriffen.
$(CH_3)_2N—CO—CH_3$, wird von HNO_3 schon angegriffen.
$(CH_3)_2N—CO.OCH_3$, wird von HNO_3 außerordentlich leicht angegri[illegible]
so daſs durch dieselbe vollständige Zersetzung eintritt.

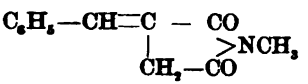
Reihe d. Führt man in Piperidin Acetyl oder die $(NH_2—CO—)$-Gruppe ein, so [illegible] man die Körper $(CH_2)_5N—CO—CH_3$ und $(CH_2)_5N—CO—NH_3$ erhält, so bildet [illegible] Salpetersäure mit denselben zwar nitrierte Körper, es findet also eine Einw. st[illegible] dieselben verhalten sich aber den Urethanen nicht vollkommen analog, welch' letzt[illegible] durch Ammoniak sogleich zersetzt werden, was bei jenen Körpern versagt. D[illegible] Harnstoffderivat dagegen liefert mit Salpetersäure das Nitropiperidin $(CH_2)_5N—N$[illegible]
WACHTER.

Victor Meyer, Heidelberg, *Ein neues Verfahren für die Bestimmung der Dampfdi[illegible] unter vermindertem Druck.* Es wurden schon zahlreiche Verss. angestellt, die Meth[illegible] der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung zu verändern, so daſs man [illegible] ohne vermindertem Druck arbeiten kann. Sinnreiche Apparate wurden erfun[illegible] jedoch wäre das Verfahren zu verlassen, wenn man solche komplizierte App[illegible] anwenden müſste. Bekanntlich kann man bei Bestimmung von DD. nach d[illegible] Luftverdrängungsverfahren den verminderten Druck, durch die Luftpumpe her[illegible] gerufen, durch Verdünnung mit einem indifferenten Gas ersetzen. So hat HO[illegible]MANN gezeigt, daſs der Essigsäuredampf schon unter dem Siedepunkt der Essig[illegible] normale DD. zeigt, wenn man denselben mit Luft verd. Das Maſs der Verdünn[illegible] ist abhängig von der leichten Verdampfbarkeit. Bei höherer Temperatur findet [illegible] rapide Verdampfung statt, so daſs man nach KRAFFT den Druck umgekehrt pro[illegible]tional der Dampfmenge annehmen kann. Bei höherer Temperatur braucht man d[illegible] die Luftpumpe nicht anzuwenden, und ist hier das Problem schon von selbst ge[illegible] Hinsichtlich der Bestimmung der DD. bei niederen Temperaturen führten V. MEY[illegible] und GUDEMANN eine Reihe von Unterss. aus und fanden u. a. 1. daſs die Essigsä[illegible] deren theoretische DD. = 2,1 ist, bei 140° die DD. = 2,9 besitzt. Nach dem L[illegible]verdrängungsverfahren wurde DD. = 2,5 gefunden; der richtige Wert von DD = [illegible] wurde aber erhalten, als man eine abgewogene Menge eines Körpers von genau b[illegible]kannter DD. hineinwarf (z. B. Toluol). 2. Die DD. des Toluols (K. 111°, theo[illegible] DD. 3,2) ist schon in Wasserdampf bestimmbar. Für sich verdampft, wurde [illegible] Wert von DD. = 3,6 gefunden; mit Benzol, und zwar einmal mit dem gleichen, [illegible] andermal mit dem doppelten Gewicht verdünnt, wurde dagegen DD. 3,34—3,35 [illegible]funden, übereinstimmend mit den Zahlen, wie man sie beim Luftverdrängungs[illegible]fahren erhält. Dieselbe Übereinstimmung zeigte die Bestimmung der DD. [illegible] Naphtalins, verd. durch p-Toluidin. Ebenso wurde die richtige DD. des Nic[illegible] = 5,8 erhalten, als man bei verminderter Temperatur von 237° dieselbe unter Z[illegible] von Benzoësäureisobutylester und Naphtalin bestimmte. Der Körper $C_6H_4\langle{}^{N_2}_{S}$ gi[illegible] erst bei Verdünnung mit Naphtalin die wahre DD., indem derselbe beim Erhitz[illegible] allein für sich in Stickstoff und Phenylensulfid zerfällt, so daſs dann die DD. d[illegible] Stickstoffes gefunden wird. Bei Zersetzung des Körpers tritt Blaufärbung ein, was bei der Verdünnung mit Naphtalin nicht im geringsten der Fall ist. WACHTER.

H. Erdmann, Halle, *Zur Umlagerung von Oximidoverbb.* Die *Benzallävulinsäure*, $CH_3—CO—C(CH.C_6H_5)—CH_2—CO_2H$ (F. 125°) geht in ein Acet-α-naphtol über, wo[illegible]durch ihre Konstitution nachgewiesen ist, und liefert bei der Reduktion *Benzyllävulinsäure*, $CH_3—CO—CH(CH_2.C_6H_5)—CH_2—COOH$ (F. 99°, weiſse Nadeln). Letztere verhält sich wie Lävulinsäure, liefert ein Oxim, welches beim Behandeln mit BECKMANN'scher Mischung folgende Umsetzung erfahren kann, welcher Übergang aber bis jetzt noch nicht gelungen ist:

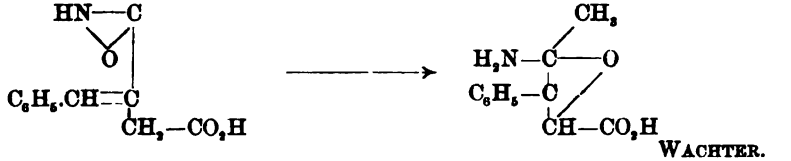
$$C_6H_5-CH_2-\underset{CH_2-CO_2H}{CH}-C(=NOH)(CH_3) \longrightarrow C_6H_5-CH_2-\underset{CH_2-CO_2H}{CH}-CO-NHCH_3$$

Benzallävulinsäure (1 Mol.) mit Hydroxylamin (1 Mol.) in Rk. gebracht, liefert ein Oxim, welches unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden war und ein Methylsuccinimidderivat der Formel:



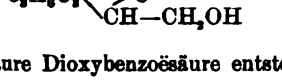
hätte sein können. Der entstandene Körper verbindet sich aber nicht mit Brom, u. giebt beim Bedeln mit Alkalien bei Abwesenheit von W. in alkohol. Lag. eine gelb gefärbte Alkaliverb. Derselbe ist sehr beständig, läfst sich nitrieren, wobei ein Nitroderivat entsteht, dessen Salz eine violettblaue Farbe besitzt, welch' letztere Eigenschaft nach RICHTER den Nitrokörpern zukommt, welche in der Seitenkette ein ersetzbares Wasserstoffatom haben. Die Formel dieses Körpers läfst sich bis jetzt noch nicht sicher feststellen und scheint die bisher gebräuchliche Formel der Oxime etwas gewaltsam zu sein. ERDMANN glaubt, dafs in den Oximen die Atome folgendermafsen miteinander verbunden sind:

nach welcher Atomlagerung man auch versteht, dafs aus einem Aldehyd das betreffende Amid wird. Hat man nicht ein Wasserstoffatom, sondern eine Methylgruppe, wie bei der BREDT'schen Verb., so wäre der Vorgang dann so, dafs nach Lag. der Bindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff die Addition von CH_3 in Form von CH_3 und H erfolgt. Der Ring spaltet dann auf und man erhält das Methylaminderivat. Da die Benzylävulinsäure diese Rk. nicht zeigt, wohl aber die Benzalverb., so schliefst ERDMANN, dafs hierzu die CH-Gruppe sehr wesentlich ist. Es entsteht so eine γ-Oxysäure, welche unbeständig ist u. gleich in ihr Lakton übergeht:

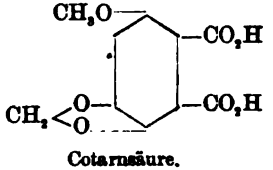


WACHTER.

W. Roser, Marburg, *Über Cotarnin.* Vom Cotarnin wufste man bis jetzt nichts weiter, als dafs dasselbe 2 Methylgruppen enthält, und zwar die eine an Stickstoff, die andere an Kohlenstoff gebunden. Der Körper $C_8H_6O_3{<}^{CHO}_{CH_2-NHCH_3}$ ist eine sekundäre Base, giebt ein Oxim und Rk. mit Benzoylchlorid. Das aus obigem Körper dargestellte *Cotarnmethinmethyljodid*, $C_8H_6O_3(CHO)[CH_2.CH_2.NJ(CH_3)_3]$, zerfällt mit Alkalien in das *Cotarnon*, $C_8H_6O_3(CHO)(CH_2-CH_2OH)$, welches seinerseits mittels Kaliumpermanganat in *Cotarnonlakton*:

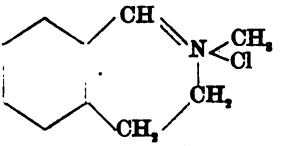


umgewandelt wird. Im Cotarnin ist ein zweites Methyl vorhanden. Nimmt man nun an, dafs in der Cotarnsäure, $C_8H_6O_3(CO_2H)_2$, eine (OCH_3)-Gruppe ist, und berücksichtigt man ferner, dafs aus der Cotarnsäure Dioxybenzoësäure entsteht, so ergiebt sich für die *Cotarnsäure* die Formel:



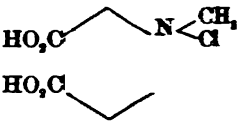
Cotarnsäure.

Die Cotarnsäure entsteht aus dem salzsauren Cotarnin neben salzsaurem Apophyllen durch Oxydation mit Salpetersäure:



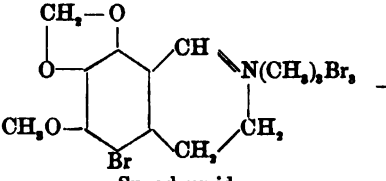
HCl-Cotarnin.

giebt $C_6H_6O_3(CO_2H)_2 +$

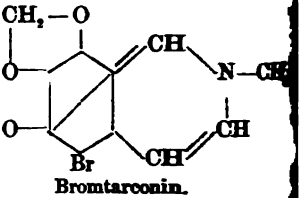


HCl-Apophyllen.

Unter den Derivaten des Cotarnins ist von Interesse das Bromcotarnin… bromid, welches beim Erhitzen Brommethyl und 2 Mol. Bromwasserstoff abspa… und von welchem sich *Bromtarconin* ableitet:



Superbromid.

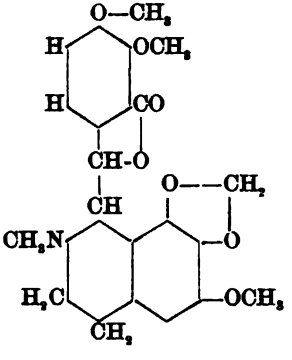


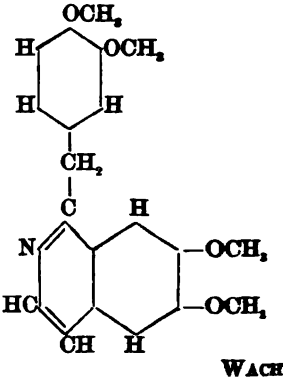
Bromtarconin.

Aus der Konstitution des Cotarnins läfst sich die Konstitution des Narc… ableiten, in welchem die Reste der Opiansäure und des Cotarnins vorh… sind:

für *Papaverin* entwickelt sich dann folgende Form…

Narcotin.





WACHTER.

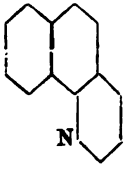
W. Muthmann, München, *Über die allotropischen Modifikationen des Schwefels u… Selens.* Die von LEHMANN vermutete dritte Modifikation des Schwefels ist in der Th… vorhanden, u. entsteht dieselbe leichter, als die zweite monosymmetrische. MUTHMA… stellte dieselbe so dar, dafs er 2 g Schwefel in einem Liter A. löste und langsam e… kalten liefs. Hierbei erhält man nach zehn Stunden meſsbare Krystalle dieser dritt… Modifikation. Diese letztere entsteht auch noch einerseits, wenn Schwefel auf ch… mische Weise ausgefällt wird (aus Schwefelammoniumlösung beim Stehen), anderer… seits bei Zers. von Chlorschwefel durch Wasser- oder Alkoholdampf. Diese mon… symmetrische Modifikation zeichnet sich durch starke Doppelbrechung aus und wa… delt sich langsam (innerhalb ca. 8 Stdn.) in die rhombische Modifikation um. MU… MANN beobachtete noch eine vierte monokline Modifikation des Schwefels, welche … über 14° entsteht, kleine Täfelchen von hexagonalem Umrisse darstellt und sch… bei Berührung, z. B. mit einem Platindrahte, in die rhombische Modifikation u… gewandelt wird. Charakteristisch für diese vierte Modifikation ist die äufserst schwa… Doppelbrechung. Vom *Selen* kannte man bis jetzt zwei Modifikationen, die rote …

die metallische. Die rote Modifikation krystallisiert nach MITSCHERLICH im monosymmetrischen Systeme und wird durch Erkaltenlassen einer heifs gesättigten Lsg. des Selens in Schwefelkohlenstoff erhalten. Die metallische Modifikation wurde ebenfalls von MITSCHERLICH untersucht, jedoch konnte man bis jetzt keine Krystalle derselben gewinnen. MUTHMANN erhielt nun solche durch langsame Sublimation, und zwar krystallisiert die metallische Modifikation des Selens im hexagonal-rhomboëdrischen Systeme, isomorph mit Tellur. Einen Übergang von der roten zur metallischen Modifikation des Selens bildet nun eine von MUTHMANN entdeckte dritte Modifikation, welche im monosymmetrischen Systeme krystallisiert. Schmilzt man Schwefel mit Selen zusammen, löst die Schmelze in Schwefelkohlenstoff und läfst die Lsg. verdunsten, so erhält man Mischkrystalle, welche früher für eine chemische Verb. gehalten wurden, was nicht der Fall ist, da Schwefel und Selen in allen Verhältnissen miteinander krystallisieren. MUTHMANN erhielt zwei Arten von Mischkrystallen, von welchen die eine Art der dritten Modifikation und die andere dem Selen entsprechen.

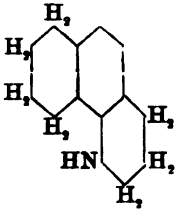
An der Diskussion beteiligten sich die Herren Geh. Rat V. MEYER, Prof. MICHAELIS (Aachen), Geh. Rat KOPP und Prof. E. FISCHER (Würzburg), und war das Resultat derselben folgendes: a. Es giebt jetzt im ganzen sechs Modifikationen des Schwefels. α Amorpher Schwefel, β metallischer Schwefel, γ vier nicht metallische krystallisierte Modifikationen. b. MUTHMANN hatte einmal alle vier krystallisierten Modifikationen zu gleicher Zeit erhalten. c. Die Diagnose der Krystallform bei verschiedenen Körpern, wie sie in der organischen Chemie angewendet wird, scheint unsicher zu werden, wenn z. B. Schwefel in vier Modifikationen auftreten kann. WACHTER.

E. Bamberger, München, *Hydrierungsstudien in der aromat. Reihe.* Bei Hydrierung aromatischer Körper erfolgt der Eintritt von Wasserstoff stets in der Vierzahl, und zwar findet derselbe bei den α-Derivaten in den nicht substituierten Ringen statt. Bei β-Stellung verlaufen die beiden Hydrierungen neben einander, also in den substituierten und nicht substituierten Ringen. Die Eigenschaften der hierbei entstehenden Körper werden durch den eingetretenen Wasserstoff bestimmt. BAMBERGER reduzierte Naphtochinoline, wobei acht Wasserstoffatome aufgenommen werden, und die ringförmige Struktur nicht zur Geltung kommt. Bei der Reduktion des α-Naphtochinolins (I) entsteht nur ein Oktohydronaphtochinolin (II), während bei der Hydrierung des β-Naphtochinolins noch ein zweiter Körper (III) durch Eintritt von Wasserstoff in den substituierten Ring resultiert:

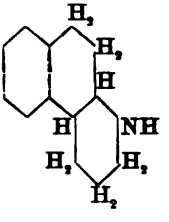
I



II

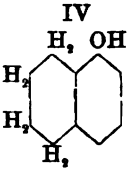


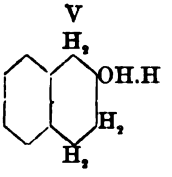
III

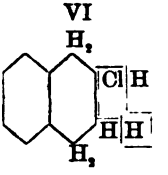


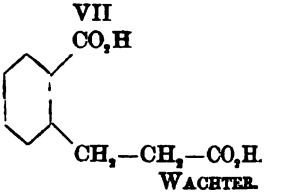
Bei der Hydrierung von Naphtolen gilt dasselbe Gesetz, wie bei derjenigen von Basen. Erfolgt dieselbe in den hydroxylfreien Kernen, so wird der Typus der entstehenden Verb. nicht geändert, erfolgt der Eintritt von Wasserstoff in hydroxylhaltigen Kernen, so sind die entstandenen Körper dann Fettkörper und keine Phenole mehr. Wird α-Naphtol reduziert, so entsteht ein Körper (IV), welcher sich nur physikalisch von der ursprünglichen Verb. unterscheidet. Bei der Reduktion von β-Naphtol erhält man einen Körper (V), bei welchem Wasserstoff in den (OH)-haltigen Kern eingetreten war, und der die Eigenschaften des Borneols und Menthols besitzt. Das Hydrochlorid (VI) dieses Körpers geht leicht unter Abspaltung von Salzsäure

in Hydronaphtalin über, er selbst liefert bei der Oxydation, analog der Campersäure, die Säure (VII).





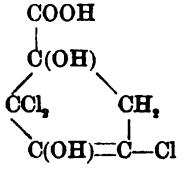




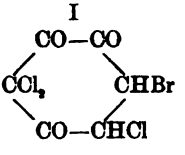
WACHTER.

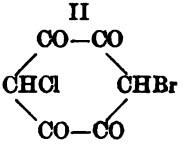
A. Hantzsch, Zürich, *Überführung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens.* Fragliche Rkk. sind keine allgemeinen, sondern nur spezielle. Die Pentamethylenderivate entstehen durch Spaltung des Phenols durch Chlor in alkal. Lsg.

1. Die hierbei entstehende Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ oder

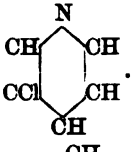


liefert bei der Bromierung ein Bromderivat von der Formel $C_6H_4BrCl_3O_4$, welches sich als *Bromtrichlortriketohexamethylen* (I) erwies, also bereits Benzolderivat ist. Dieses Bromderivat verliert beim Behandeln mit Natriumcarbonat 2 Mol. Salzsäure, und es entsteht Chlorbromanilsäure (II):

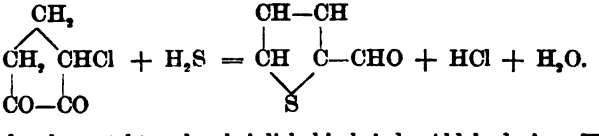




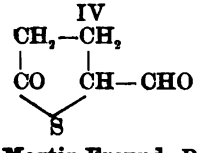
2. Behandelt man die Verb. $C_5H_5ClO_2$ mit Ammoniak, so geht dieselbe unter Austritt von 2 Mol. W. in den Körper C_5H_4ClN (III), ein Pyridinderivat, über, und ist diese Rk. eine Umkehrung der CIAMICIAN'schen:

III 

3. Das Pentamethylenderivat, $C_5H_5ClO_2$, mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt unter Austritt von Chlorwasserstoff und Wasser den *Thiophenaldehyd*, $C_4H_3S.CHO$:



Vorübergehend entsteht wahrscheinlich hierbei der Aldehyd einer Thiosäure (IV), welcher sich dann wohl intramolekular umlagert:



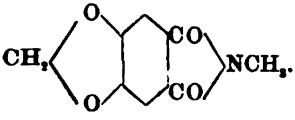
Zu bemerken ist noch ad 1, daſs HANTZSCH die Benzolderivate wieder in Pentamethylenderivate umwandelt, welche wiederum in die Benzolderivate übergeführt werden können. WACHTER.

Martin Freund, Berlin, *Zur Kenntnis des Hydrastins.* Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, wird durch Oxydation mit verd. Salpetersäure in *Hydrastinin*, $C_{11}H_{11}NO_3$, und Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, gespalten:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + H_2O + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{11}NO_3.$$

Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, liefert durch Oxydation das *Oxyhydrastinin*, $C_{11}H_{11}NO_3$, dieses durch weitere Oxydation die Verb. $C_{11}H_9NO_5$, und diese den Körper $C_{10}H_7NO_4$. Letzterer spaltet sich beim Behandeln mit Alkalien in den Körper $C_9H_6O_6$, und Methylamin: $C_{10}H_7NO_4 + 2H_2O = C_9H_6O_6 + NH_2.CH_3$. Die Verb. $C_9H_6O_6$ ist eine zweibasische Säure, besitzt also die Formel $C_7H_4O_2(CO_2H)_2$. Da nun letzterer Körper durch konz. Salpetersäure den *Methylenäther* des *Dinitrobrenzkatechins:*

$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(NO_2)_2$, liefert, so ist die *Hydrastsäure*, $C_{11}H_9NO_6$, nichts anderes, als eine carboxylierte Piperonylsäure. Die Verb. $C_{10}H_7NO_4$ (s. o.) ist sonach das Methylimid der substituierten Phtalsäure von der Formel:



Der Körper $C_{11}H_9NO_6$ (Hydrastsäure) hat dann die Formel: $C_7H_4O_2<^{CONHCH_3}_{CO-CO_2H}$, die Verb. $C_{11}H_{11}NO_5$ die Zus. $C_7H_4O_2<^{CO-N-CH_3}_{CH_2-CH_2}$, und schließlich das Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, die Formel:

$C_7H_4O_2<^{CHO}_{CH_2-CH_2-NHCH_3}$.

WACHTER.

Abteilung für Instrumentenkunde.

Sitzung am 18. Sept. 1889.

W. Förster, *Über die Dezimalteilung der Quadranten.* Das Bedürfnis nach dieser neuen Teilung (18,52 neue Minuten gleich 10 alten) ist wiederholt rege geworden, hauptsächlich wegen der damit verbundenen rechnerischen Erleichterungen. In neuester Zeit ist diese Änderung in Frankreich durch Herausgabe geeigneter Logarithmentafeln seitens der Landesvermessung sehr gefördert worden. Der Vortragende empfiehlt nun den deutschen Mechanikern, in Erwägung zu ziehen, inwieweit bei wissenschaftlichen Apparaten die neue Teilung zu berücksichtigen sei. (Verlesen von Dr. WESTPHAL 18/9.)

NERNST.

Abteilung für Mineralogie und Geologie.

Sitzung am 19. Sept. 1889.

A. Sauer, Heidelberg, *Die äolische Entstehung des Löfs am Rande der norddeutschen Tiefebene.* Zu den wichtigsten geologischen Tagesfragen, welche wiederholt zur Erörterung gelangten, ohne bisher eine allgemein befriedigende Beantwortung erfahren zu haben, gehört zweifellos mit diejenige nach der Entstehung des Löfs, jener quartären Lehmbildung, welche sich durch homogen lockere Beschaffenheit, Mangel an Schichtung und groben Bestandteilen, sowie durch meist beträchtlichen Kalkgehalt auszeichnet, eine regionale Verbreitung besitzt und in volkswirtschaftlicher Hinsicht dadurch von höchster Bedeutung wird, daſs sie die fruchtbarsten Kulturböden trägt.

Auf Grund der zahlreichen, fast ausschlieſslich Landschnecken angehörenden, im Löfs eingeschlossenen Schalen war man einig, dem Löfs eine fluviatile, bez. lakustre Entstehung zuzuschreiben, bis v. RICHTHOFEN seine denkwürdigen Unterss. über den chinesischen Löfs veröffentlichte und mit diesen die äolische Entstehung der bis 700 m mächtigen asiatischen Löfsablagerungen bewies. Nunmehr betrachtete man

auch die europäischen Lößbildungen im Lichte der v. RICHTHOFEN'schen Auffassung, aber nur ein kleiner Teil der Geologen entschied sich für dieselbe.

Der Theorie von der fluviatilen Entstehung des Löß lieferten vielmehr die Resultate der neueren Diluvialgeologie neue wesentliche Stützpunkte, indem man, um den Löß als Gletschertriebe in hochgelegenen Gebieten sich ablagern zu lassen, die von dem Rande des abschmelzenden nordeuropäischen diluvialen Inlandeises sich aufstauenden Schmelzwässer zu Hilfe nehmen konnte.

Nach den letzten Arbeiten über Löß soll derartigen Vorgängen der Löß der Rheingegenden, sowie auch derjenige der norddeutschen Tiefebene seine Entstehung verdanken. Auf Grund mehrjähriger Unterss. in dem sächsischen Lößgebiete ist Redner jedoch zu anderen Resultaten gelangt, die sich mit der fluviatilen Entstehung nicht in Einklang bringen, in folgende Sätze zusammenfassen lassen. Gegen die fluviatile Entstehung des Löß in Norddeutschland sprechen:

1. Die Art der Verbreitung der Lößschlacken.

2. Die Lagerungsverhältnisse des Löß mit Bezug auf einen Untergrund. Wo Löß auf Gesteinsverwitterungsschutt aufliegt, dringt er in denselben ein und bildet mit diesem eine allmählich verschwimmende Vermischungszone.

3. Die groben Bestandteile des Löß sind auf örtliche Einschwemmung zurückzuführen, etwa durch starke Schwemmregen verursacht u. lassen sich durch die Thätigkeit einer allgemeinen Überflutung nicht erklären. Diese Erscheinungen entsprechen den v. RICHTHOFEN aus dem chinesischen Löß beschriebenen Schuttstreifen.

4. Die Lößformation Sachsens ist nicht lediglich auf die Verbreitung des typischen Löß beschränkt, sondern begreift auch noch zwei sehr interessante äquivalente Bild. des Löß: Lößsand und Decksand einerseits — lößartigen Höhenlehm andererseits.

5. Die Höhengrenze des Löß am Rande der norddeutschen Tiefebene liegt nicht, wie man bisher annahm, bei 200 m, sondern bei 400 m.

6. Die an der Basis des Löß auftretende Steinsohle ist nicht als ein durch Schmelz- und Stauwässer gebildeter Ausschwemmungsrückstand des Geschiebelehmes zu erklären, da die Höhengrenze der Steinkohle etwa bei 150 m liegt, die Lößbildungen aber, welche als Ndd. dieser Stauwässer anzusehen wären, bis zu 400 m hoch ansteigen.

7. Für die Entstehung der in der Steinsohle und im Decksand verbreiteten sogenannten Kantengeschiebe ist die BERENDT'sche Erklärung unzulässig. Die charakteristische Modellierung dieser Geschiebe ist vielmehr einzig und allein durch Sandanblasung zu erklären. Die von JOH. WALTHER in der Galalawüste entdeckten recenten Kantengeschiebe liefern den direkten Beweis hierfür. Alle angeführten Erscheinungen sprechen ebenso sehr gegen eine fluviatile Entstehung der norddeutschen Lößablagerungen, wie sie für die Anschauung der äolischen Entstehung beweiskräftig sind, und stehen in schönstem Einklange mit den Resultaten NEHRING's paläontologischer Unterss., welche das Auftreten einer typischen Steppenfauna zur Zeit der Lößbildung kommen gelehrt haben.

Die an der Diskussion sich beteiligenden Herren Dr. VOLGER, Prof. STEINMANN, Prof. CALKER u. OCHSENIUS teilen Beobachtungen mit, welche die vorstehenden Erörterungen unterstützen. SAUER.

C. Ochsenius, Marburg, „*Über die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugensalzen*". Da der Vortrag einen kurzen Auszug des gleichnamigen, im Jahre 1887 erschienenen Buches des Redners darstellt, so sei hiermit auf das im Chem. Centralblatt (**87**. 1265) gegebene Referat verwiesen.

Im Anschlusse hieran macht Prof. **Steinmann** auf ein eigentümliches Vorkommen von sehr *reinem Salpeter* in einem Eruptivgestein von Malakunga in Südamerika aufmerksam. Derselbe bildet vielfach sich verzweigende schmale Gänge u. stellt jedenfalls von der Oberfläche her erfolgte Infiltrationen dar. SAUER.

Steinmann, Freiburg i. B., *Über mechanische Gesteinsumbildungen aus den nordschweizerischen Alpen.* Am Roggenstock bei Iberg (Kanton Schwyz) findet sich ein überaus charakteristischer *Saussuritgabbro* von tertiärem Alter, dieser ist grob- bis feinkörnig u. geht nach beiden Seiten hin in ein *Diabasporphyrit* zu nennendes Eruptivgestein über. An seinen Grenzen zeigt nun letzteres eine überaus innige Verquickung mit den anstofsenden Sedimentärschichten, welche selbst einen mehr oder minder hoch krystallinen Habitus angenommen haben. Der Porphyrit selbst führt zahlreiche Einschlüsse derselben, nämlich Fragmente von rotem und weifsem Pläner, endlich Partien von neugebildetem weifslichen Calcit. Das gequetschte Gestein hat eine an Augengneis erinnernde Struktur angenommen. An anderen Stellen dieses Gebietes ist endlich auch Thonschiefermaterial aufgenommen. Manche dieser gequetschten Diabaskontaktstücke, welche diese sämtlichen fremden Elemente vereinigen, bieten daher einen recht buntfarbigen Anblick dar, sie bestehen aus Diabasmasse mit zu Schmitzen ausgepreſsten rotem u. weifsem Pläner, Thonschiefer und sekundärem Calcit in rundlichen Partien.

Redner knüpft hieran noch eine Reihe interessanter Bemerkungen über die chem. Vorgänge in stark dislozierten Schichten, welche Erscheinungen zur Folge haben, die in gewissen Sinne an Bildungen aus den krystallinen Schiefern erinnern; so z. B. beobachten wir in kalkreichen Schichten die massenhafte Neubildung von reinem krystallinen Calcit in Adern und Lagen, in Thonschiefern aber die Neubildung von Quarz; wo aber beide wechsellagern, stellt sich auch gleichzeitig sekundärer Calcit und Quarz ein. Durch weitergehende mechanische Einw. vermögen diese Bildungen dann den Habitus primär eingelagerter Schmitzen anzunehmen. SAUER.

Abteilung für Physik.

Sitzung am 19. Sept. 1889.

Warburg, *Über die elektrolytische Leitung des Glases und des Bergkrystalls nach neuen Versuchen des Herrn F. Tegetmeier.* Der Vortragende hatte mit TEGETMEIER früher nachgewiesen, dafs der Bergkrystall in den Richtungen senkrecht zu seiner Hauptaxe vorzüglich isoliert, in der Hauptaxe selber aber den galvanischen Strom nach Mafsgabe des FARADAY'schen Gesetzes elektrolytisch leitet. Als Elektroden dienten Quecksilber und Natriumamalgam; es erwies sich als möglich, Natrium in nicht geringen Quantitäten mittels des Stromes durch den Krystall zu transportieren. Bei den neueren Verss. wurde Kaliumamalgam angewendet. Auffallender Weise wanderte Kalium nicht durch den Bergkrystall; vielmehr wurde, nachdem der Strom einige Zeit geschlossen war, der Krystall nichtleitend. Bei Anwendung von Lithiumamalgam hingegen wurde die Stromstärke bald konstant, und es liefs sich Lithium in beliebigen Mengen hindurchtransportieren. Der gleiche Vers. gelang mit Glas; letzteres leitet den Strom nach allen Richtungen gleich gut, erhält aber, wenn durch den Strom das Li hineinbefördert wird, eine milchweifse, trübe Farbe, wie Vortragender an einer Anzahl Proben demonstriert.

An der Diskussion beiteiligen sich WIEDEMANN, OSTWALD, KUNDT u. LEHMANN. NERNST.

Warburg, *Über inkonstante galvanische Elemente.* Der Vortragende hat die elektromotorische Kraft von galvanischen Elementen gemessen, deren beide Pole vom gleichen Metall gebildet werden, welche in den gleichen Elektrolyten eintauchen; eine Potentialdifferenz kommt dadurch zu stande, dafs die Lsg. um den einen Pol mit Luft gesättigt ist, während diejenige um den anderen durch Evakuieren davon befreit ist. Wirksam ist in diesen „Luftelementen" offenbar nur der Sauerstoff der Luft; über die Art der Wirksamkeit gelangt der Vortragende zu dem Resultat, dafs

sie eine indirekte sei, indem das Metall der Elektrode bei Ggw. von Sauerstoff in gröfseren (übrigens absolut genommen stets äufserst kleinen) Quantitäten in Lsg. gehe; es würden hiernach diese „Luftelemente“ in ihrer Wirksamkeit den Konzentrationsketten ähneln. Diese Betrachtungen lehren unmittelbar, dafs auch bei der galvanischen Polarisation, z. B. zwischen Quecksilber und Schwefelsäure, eine elektromotorische Gegenkraft dadurch entstehen kann, dafs die Menge des von der Schwefelsäure gelösten Quecksilbers sich ändert; es wäre hierauf wenigstens ein Teil der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation zurückzuführen. NERNST.

G. Meyer, *Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Amalgamen.* Die vom Vortragenden untersuchten galvanischen Elemente sind nach dem Schema Hg, Glas, Amalgam konstruiert; bei allen untersuchten Amalgamen bildete Hg den positiven Pol. Die Elemente befanden sich in einem Luftbade und konnten so bei geeigneter, höherer Temperatur untersucht werden. Es erwies sich ihre elektromotorische Kraft bei allen Amalgamen, aufser dem des Na, von der Temperatur innerhalb der Beobachtungsfehler unabhängig, sie betrug für die Amalgame des Mg, Na, Zn, Sn, Cd, Pb, Ag, bezw. 1,66, 1,54, 1,05, 1,03, 0,836, 0,759, 0,546 Volt. Nach einer von H. VON HELMHOLTZ entwickelten Theorie müssen diese elektromotorischen Kräfte mit den Erscheinungen der Reibungselektrizität in Beziehung stehen; Versuche des Vortragenden, bei denen die Elektrisierung von Glasstäben beim Reiben mit diesen Amalgamen gemessen wurde, lieferten ein obiger Theorie nicht ungünstiges Resultat.

Bei der Diskussion teilt **von Helmholtz** eine Versuchsanordnung mit, um die Elektrisierung des Glases durch Amalgame zu messen; auf eine Anfrage von Prof. **Paltzow** über die Wirksamkeit des KIENMAYER'schen Amalgams erwiderte der Vortragende, dafs seinen Messungen entsprechend Zinkamalgam dem obigen vorzuziehen sei. NERNST.

Abteilung für Pharmacie.

Sitzung vom 18. Sept. 1889.

Ernst Schmidt, Marburg, *Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut Marburg.* 1. *Berberisalkaloide.* Die Berberisalkaloide sind Berberin, Hydrastin, Oxyacanthin, Berbamin. Das Oxyacanthin wurde in Berberis aquifolium gefunden und konnte auch in Fluidextrakt Phytosterin beobachtet werden. Für das *Oxyacanthin* wurde vom Vf. die Zus. $C_{18}N_{19}NO_3$ festgestellt, während HESSE darin 19 At.C. fand. — Die *Darstellung des Berberins* in reinem Zustande gelingt jetzt leicht durch ein Verfahren, das zugleich gestattet, die Berberinsalze rein darzustellen. Man hat früher die Chloroform-Berberinverb. zu ersterem Zwecke angewandt, noch besser ist es die Acetonverb. des Berberins, $C_{20}H_{17}NO_4.C_3H_6O$, dazu zu benutzen, welche in W. unl. ist. Wird diese Verb. mit verd. Säuren gekocht, dann spaltet sie sich in ihre Komponenten und Berberin scheidet sich rein ab. Diese Acetonverb. bildet sich leicht beim Zusammenbringen von Berberinlsgg. mit Aceton bei Ggw. eines Alkalis. Die neue Darstellung ist deshalb wichtig, weil es schwer war, das Berberin Chlf.- frei zu gewinnen, und besondere Schwierigkeiten bereitete gar die Darstellung seines Sulfates; welches jetzt mit einem Schlage aus dem Acetonberberin und verd. HSO_4 erhalten werden kann. Die Acetonverb. geht beim Kochen mit Chlf. in die unl. Chloroformverb. über, aus der ebenfalls reinen Berberin gewonnen werden kann. Bemerkenswert ist, dafs das aus dem Acetonberberin hergestellte Alkaloid beim Erwärmen auf dem Wasserbade 4 Mol. W. abgiebt, auch beim Liegen an der Luft keine CO_2 anzieht. — Wird Berberin mit Wasserstoff in statu nascendi behandelt, so geht es unter

Aufnahme von 4 Atomen H in *Hydroberberin* über: $C_{20}H_{21}NO_4$; dieses ist farblos. Das Berberin ist eine tertiäre Base und kein Chinon. Die Hydroverb. vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodalkylen, z. B. wurde das Jodmethylhydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J.$, dargestellt, und dieses konnte wieder in die Ammoniumbase, $C_{20}H_{21}NO_4CH_3(OH)$, umgewandelt. Beim Erwärmen im Wasserbade giebt die letztere W. ab und es entsteht *methyliertes Berberin*, $C_{20}H_{20}(CH_3)NO_4$, welches wieder mit Methyljodid das ursprüngliche Hydroberberin-Methyljodid liefert.

2. *Hydrastisalkaloide.* Hydrastin und Narcotin stehen bekanntlich chemisch einander sehr nahe und zeigen auch bei der Oxydation ein analoges Verhalten: Es bildet sich Opiansäure und Hydrastinin. Das Hydrastin hat 2 Methoxylgruppen, das Hydrastinin besitzt keine CH_3O-Gruppe mehr im Molekül. Wird Hydrastin mit alkoh. Jodlsg. gekocht, so bildet sich Opiansäure und *Jodhydrastonin* $C_{10}.H_{10}NO_2J$. Das Jodatom kann wieder durch das (OH) ersetzt werden. Diese Ammonbase ändert sich beim Kochen nicht. Während Acetylchlorid auf Narcotin nicht einwirkt, geschieht dies leicht bei Hydrastin; das neue Prod. hat die Zus.: $C_{21}H_{20}(C_2N_3O)NO_6$, ist keine Base mehr, von urangrüner Farbe und bildet schön fluorescirende Lsgg., besitzt schwach saure Rk. und scheint bei seiner Bildung eine Kondensation der Acetyl- mit der Aldehydgruppe stattgefunden zu haben, mithin keine Acetylverb. zu sein. Hydrastin vereinigt sich ferner mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur mit $CH_3J.$, löst man diese Verb. in W. auf, setzt Kalilauge zu, so scheidet sich ein urangrünes Öl ab, welches erstarrt, und mit Essigäther umkrystallisiert und gereinigt werden kann; die Zus. ist $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$ *(Methylhidrastin)*. Seine Lsgg. fluorescieren stark; die Verb. verhält sich wie eine tertiäre Base und gelang es dem Vf. beim Erhitzen daraus Trimethylamin und einen N.-freien Körper abzuscheiden, der noch analysirt werden soll.

3. *Chelidonium-Alkaloide.* Die Chelidoniumwurzel enthält Chelerythrin, Chelidonin und noch sehr viele andere (beinahe ein Dutzend) Alkaloide. Die Zus. des Chelerythrins ist noch unbekannt, diejenige des Chelidonins, $C_{20}H_{18}NO_5 + 1$ Mol. W. Vf. gelang es zwei isomere α- und β-Homomethylchelidonine darzustellen, in denen 2 Hydroxylgruppen vorhanden sind. Eine andere Base ist das *Protopin*, von dem noch nicht festgestellt ist, ob sie 20 oder 21 At. Kohlenstoff enthält. Protopin wurde auch isolirt aus der Sangninaria canadensis, Eschscholtzia californica und einigen andren. Man hat behauptet, daſs letztere Morphin enthalte; dies haben aber die Unterss. des Vf. nicht konstatirt. Der Irrtum rührt daher, daſs das Protopin sich physiologisch ähnlich, wie Morphin verhält. Die Chelidonbasen besitzen überhaupt mehr oder weniger Morphiumwirkungen.

4. *Morphin.* Man hat dem Morphin in letzter Zeit die doppelte Formel zu erteilt; Vf. fand aber, daſs dasselbe nur 2 Acetylderivate bilde, statt 3er, sodaſs diese Annahme nicht aufrecht erhalten werden kann. Das Oxydimorphin hat 4, das Apomorphin nur eine Hydroxylgruppe.

5. *Mydriatisch wirkende Alkaloide.* Dem Vf. war es früher gelungen, Hyoscyamin in Atropin umzuwandeln. Das letztere war optisch inaktiv. Von Scherings Fabrik wurde behauptet, daſs die Hyoscyamuswurzel kein Atropin enthalte, sondern nur Hyoscyamin uud dass ersteres bei den Operationen, die mit der Wurzel behufs Isolirung des Alkaloides ausgeführt würden, sich erst bilde. Vf. hat nun Hyoscyamuswurzeln von Pflanzen aus verschiedenen Vegetationsstadien untersucht u. fand, daſs ältere Wurzeln nur Hyoscyamin, frische aber praeexistierendes Atropin enthalten. In unserer einheimischen Scopolia kommt Hyoscin und Hyoscyamin vor; ersteres hat Bender krystallisiert erhalten; bisher war es nur als Syrup bekannt.

Auch Solanum nigrum enthält mydriatisch wirkende Alkaloide. Ferner berichtet Vf. über ein neues viertes *Tropin*, welches ganz verschieden vom *Isotropin* ist.

Alle bisher angestellten physiologischen Verss. mit Atropinsulfat sind mit hyoscyaminhaltigem angestellt worden, da stets das Atropinsulfat mit dem Hyoscyaminsulfat und umgekehrt verunreinigt vorkommt. Die Atropinsulfate des Handels bestehen im Wesentlichen aus Hyoscyaminsulfat, wenn sie locker krystallisiert sind, und umgekehrt, wenn das Prod. eine körnige Beschaffenheit hat. Unterscheidungsmerkmale sind 1. das optische Verhalten und 2. die Jodsalze. Das Atropinsulfat ist optisch inaktiv, das Hyoscyaminsulfat dreht links. Das Hyoscyamin bildet ferner schöne Jodsalze und schm. höher als das Atropinsulfat (F. des letzteren 183°.) Mit dem Hyoscyamingehalt wächst auch F.

Als eine Hyoscyaminlsg. 1:10 während eines 4monatlichen Stehens zufällig eingetrocknet war, war dasselbe optisch inaktiv geworden. Verss. optisch aktives Hyoscyamin in inaktives durch wiederholtes Eindampfen überzuführen, gaben nicht das gewünschte Resultat. PROSKAUER.

Sitzung vom 20. Sept. 1889.

E. Geissler, Dresden, *Seifen*. Sapo medicatus des Handels ist nicht neutral, sondern noch ziemlich alkal. 6 Proben verbrauchten für 10 g Substanz zwischen 1,3 und 2,1 ccm $^1/_{1000}$ N. H_2SO_4 für freies Alkali. Sapo venetus des Handels nähert sich dem neutralen Prod. weit mehr; von 5 Handelsproben verbrauchten je 10 g 0,0 bis 0,4 ccm und nur eine 1,2 ccm $N/_{1000}$ H_2SO_4. — Sapo kalinus des Handels ist in bezug auf Alkalinität sehr verschieden; bei 5 Proben wurden für 10 g a) 2,5 b) 3,2, c) 7,4, d) 8,2 und e) 11,2 ccm $N/_{1000}$ H_2SO_4 verbraucht; eine nach der Pharmakopöe selbst bereitete beanspruchte nur 0,85 ccm. Letztere enthielt auch nur 17,5% W. und bedurfte zum Abscheiden der gebundenen Fettsäuren 21,6 ccm $^1/_{1000}$ Säure, während andere einen Wassergehalt von 35 bis 42% besafsen und durchschnittlich nur 15 ccm der Säure zur Zers. des fettsauren Kaliums in Anspruch nahmen.

Um neutrale Seifen oder doch annähernd neutrale Seifen herzustellen, verfährt man so, dafs man die durch Titrieren einer Probe der Seife ermittelte Menge Säure, welche zur Neutralisation der freien Base, bezw. zur Zers. des Alkalicarbonates nötig ist, der Menge der Seife zusetzt und nochmals eine Zeit lang erhitzt, was mit dem Eindampfen des Seifenleimes verbunden werden kann.

Die Bestimmungen der Hydroxyde, bezw. Carbonate in den Seifen wurden in spirituöser Lsg. durch Versetzen mit einem Überschufs von Säure und Zurücktitrieren ausgeführt. In wss. Lsg. ist die Bestimmung nicht möglich. Neutralisierte Seifen färben $HgCl_2$ nicht rötlich und bei längerem Aufbewahren nicht schwarz, wie dies alkal. Seifen thun. Solche Sublimatseifen sind haltbar, auch als Schmierseifen. 4 Wochen alte derartige Sublimatseifen liefsen auf Seidenfäden befindliche Milzbrandsporen, welche 4 Min. lang in den Seifenschaum eingetaucht gewesen waren, nicht zur Entwicklung gelangen, womit aber nicht behauptet werden soll, dafs in der Seifenlösung Sublimat als solches bestehen bleiben könne, dasselbe wird sich gewifs zu fettsaurem Quecksilber umsetzen; dann aber wirkt dieses in solcher feinen Verteilung. PROSK.

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

A. Tschirch, Berlin, *Chlorophyllbestimmung in Extractum filicis*. Das Extractum filicis ist häufig mit Chlorophyll aufgefärbt. Zum Nachweis dieses Zusatzes kann man sich des spektroskopischen Verhaltens der vom Redner beschriebenen *Phyllocyaninsäure* (87. 669) bedienen. Dieser Nachweis gelingt nur dann nicht, wenn die Blätter aus Kupferblasen destilliert worden waren, da dann das unl. Kupfersalz der Säure vorhanden ist. Die Phyllocyaninsäure giebt mit HCl. eine blaue Lsg. (Phyllocyanin); filtriert man und gieſst das Filtrat in sehr viel W. ein, so scheidet sich die dunkelbraune Phyllocyaninsäure aus, deren Färbevermögen sehr grofs, und deren spektroskopisches Verhalten sehr charakteristisch ist. Das für diese Zwecke geeignete Spektroskop hat Redner im Arch. d. Pharm. beschrieben. Bereitet man sich aus Blättern eine Chloro-

phyllansäurelösung (1 qm Blattfläche enthält 0,2 g daran) als Vergleichslösung, so kann man aus der Stärke der Lichtabsorption quantitativ den Chlorophyllgehalt ermitteln. Redner hat eine grofse Anzahl von Filixextrakten, die mit Chlorophyll versetzt waren, in Händen gehabt. PROSKAUER.

G. Vulpius, Heidelberg, *Cocaïnhydrochlorid.* Man fordert, dafs Cocaïnhydrochlorid in einer bestimmten Zeit Kaliumpermanganatlösung nicht reduzieren soll; auch soll man mit NH_3 eine krystallisierte Fällung beobachten. Es giebt viele Handelssorten, welche die letztere Prüfung nicht aushalten, wie dies an drei Sorten gezeigt wird. Eine dieser Handelspräparate, welches stark riecht, gab mit NH_3 eine milchige Trübung, ein anderes trübte sich schwach, und nur die teuerste Sorte gab einen kryst. Nd. Welche Bestandteile es sind, welche bei der 2. Probe die Ausscheidung verhinderten, ist noch nicht bekannt.

2. *Prüfung des Eisengehaltes pharmaxeutischer Präparate.* Die Ansprüche, welche die deutsche Pharmakopöe an den Eisengehalt der Präparate stellt, sind zu hohe, die vorgeschriebenen Prüfungsmethoden mannigfache. Redner hat nun eine grofse Anzahl von Präparaten geprüft, wie sich dieselben bei den vorgeschriebenen Eisenrkk. verhalten. Alle hielten die Prüfungen aus, einige sogar bei längerem Stehen, andere nur, wenn man das sofortige Eintreten der Rk. als mafsgebend annimmt. Es giebt viele Präparate, welche ziemliche Quantitäten Eisen enthalten können, ohne dafs dieses erkannt wird, z. B. Borsäure, Borax, Salmiak. Es gelingt aber in den letzteren Verbb. sofort, Spuren von Eisen nachzuweisen, wenn man die wss. Lsg. mit NH_3 versetzt, wieder HCl zufügt und dann prüft. Was nun die einzelnen Reagenzien anbetrifft, so tritt die Rhodanrk. häufig nicht ein, besonders wenn ein zu grofser Überschufs an Rhodansalz zugesetzt worden war; Schwefelammonium erwies sich, wie dies bereits bekannt ist, bei Ggw. von Weinsäure als unzuverlässig. Eine beschränkte Brauchbarkeit besitzt Tannin; die Rk. beansprucht zudem vollkommen neutrale Fll. u. ist sehr unbeständig, indem sie mit der Zeit bald stärker wird, bald verblafst. Am zuverlässigsten erwies sich das gelbe Blutlaugensalz für die Prüfung pharmazeutischer Präparate. Selbst Zinksalze lassen sich damit prüfen, sobald man einen Überschufs des Ferrocyankaliums verwendet. Daher kann Redner gerade dieses Reagens für genannten Zweck empfehlen.

(Bei der Diskussion lenkt **Biel** die Aufmerksamkeit auf das *Antipyrin* als Reagens für Eisen.)

3. Dann macht Vf. noch einige Angaben über den *Bleigehalt der Tinktura ferri acetici* und deren Bereitung.

4. Das neue aus Amerika in den Handel gebrachte *Hydrargyrum oleïnum* wird aus Sublimat und Paste hergestellt; diese Vorschrift liefert ganz unzuverlässige Präparate; letztere haben keine Salbenkonsistenz und sind mehr oder minder dunkel gefärbt. Besser ist die von DIETERICH angegebene Vorschrift. Für die Prüfung der Präparate eignet sich die Best. des Hg als HgS nach Zerstörung der org. Substanz mit HNO_3 nicht, empfehlenswerter ist es, das Oleat mit Glaspulver zu zerreiben und mit Ä. das freie Fett zu extrahieren. 10 g des äth. Filtrates sollen nicht mehr als 10 cg Rückstand hinterlassen. PROSKAUER.

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

A. Schneider, Dresden, 1. *Untersuchung von Extrakten.* Bei der Alkaloidbestimmung in Extrakten ist es schwierig, die Alkaloide vor der Zers. mit dem Reagens zu schützen. Die Anwendung von Alkalien, das Erhitzen auf höhere Temperaturen, das längere Kochen im SOXHLET können solche Zerss. herbei führen. Daher suchte Vf. die Alkaloide bei niedriger Temperatur frei zu machen. Wie die Verss. ergaben, liefert eine Mischung von Ammoniaksalz mit Calciumcarbonat freies NH_3. Ähnlich verhalten sich die Alkaloidsalze zum Calciumcarbonat. Destilliert man eine wässerige Lsg. der

ersteren, so geht ein Teil derselben ins Destillat über. Die Umsetzung vollzieht sich schon in der Kälte. Die Methode hat Vf. noch nicht quantitativ ausgearbeitet, auch ist es ihm noch nicht gelungen, aus Extrakten auf diese Weise die Alkaloide zu isolieren. Bei narkotischen Extrakten ist es nach **E. Dieterich**, wie derselbe bei der Diskussion erwähnt, ohne Belang, ob man im SOXHLET'schen Apparate erhitzt; die Resultate sind günstige.

2. *Sublimatverbandstoffe.* Diese werden momentan noch in einem mit Ockerfirnis bestrichenen Gewebe verpackt. Darunter leiden aber die Verbandstoffe, indem die Umhüllung das Unlöslichwerden eines Teiles des Quecksilbers veranlaßt. Kochsalz- und Weinsäuregehalt verhindern nicht vollkommen den Rückgang. Papierstoffe als Umhüllung zu verwenden, ist vorläufig noch unthunlich; dieselben lassen sich zwar leichter wasserdicht machen, als Gewebe, werden aber mit der Zeit brüchig und besitzen noch andere unangenehme Eigenschaften. Pergamentpapier ist zwar indifferent, dafür aber nicht wasserdicht.

Um zu erfahren, in welcher Weise die mit Ockerfirnis hergestellten Umhüllungen auf den Sublimatgehalt wirken, wurden diese mittels eines Luftstromes, der durch Bleilsg. geführt worden war, und zugleich mit W. destilliert und die Destillationsprodd. in eine mit $HgCl_2$-Lsg. beschickte Vorlage eingeführt. Hier fand eine Reduktion des $HgCl_2$ zu HgCl statt. Es ist also in der Umhüllung eine reduzierende Verb. vorhanden. — Diese Verss. sind mit **Lübbert** gemeinschaftlich ausgeführt.

Den Rückgang des Quecksilberchlorids, der durch das Gewebe verursacht wird, wird man wohl kaum vermeiden können. PROSKAUER.

L. Reuter, Heidelberg, 1. *Über Blatta orientalis und andere Drogen.* Die Blattaextrakte kommen häufig in nicht normaler Beschaffenheit in den Handel. Der wss. Auszug eines normalen Extraktes reagiert sauer, sein Destillat mit Alkali enthält Trimethylamin. Der schlechten Beschaffenheit des Prodd. sind die therapeutischen Mißerfolge zuzuschreiben, so fand Vf., daß fünf Handelssorten zers. waren und alkalisch-reagierende wässerige Auszüge lieferten. Bei der Wertschätzung wird man 1. auf den Gehalt an fetten Ölen sehen müssen; viele Unterss. ergaben, daß derselbe wenigstens 12% beträgt. Man wird also als Minimum 10% verlangen müssen. 2. Soll der wässerige Auszug sauer reagieren. 1 g der Substanz soll 20 ccm $^1/_{100}$ Normalalkali zu seiner Neutralisation erfordern. 3. Darf der Geruch kein unangenehmer sein.

2. In der *Eschscholtzia californica* konnte Morphin nicht aufgefunden werden. Redner hat darin zwei Alkaloide und ein Glykosid beobachtet. Das eine der Alkaloide wird durch konz. H_2SO_4 violett gefärbt.

3. Es wird der Auffindung zweier Glykoside im *Condurango* Erwähnung gethan; eines derselben ist in Ä. l.

4. *Senegawurzel* enthält keine Salicylsäure, jedoch fette Öle.

5. Macht Redner eine kurze Bemerkung über den Geruch des *Eucalyptushonigs.* PROSKAUER.

Abteilung für Hygiene.

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

M. Schottelius, Freiburg, *Über das Verhalten der Tuberkelbacillen im Boden.* Nach einigen Angaben halten sich Tuberkelbacillen lange virulent, während andere behaupten, daß dieselben bald absterben. Der Vortragende wollte sehen, ob Tuberkelbacillen im Boden längere Zeit, ohne an Infektionsfähigkeit zu verlieren, sich erhalten können,

und hat tuberkulose Lungen in Holzkisten 5 Fuſs tief vergraben. Nach 2½ Jahren wurden die ersten Kistchen herausgenommen. Das Holz war zersetzt und die Lungenreste schon humusartig. Die Massen enthielten zahlreiche Tuberkelbacillen, neben wenigen anderen Bacillen und vielen Bacillensporen. Die ersteren waren ziemlich groſs, befanden sich wahrscheinlich in gequollenem Zustande, hatten ihre Färbbarkeit nicht verloren und besaſsen die Ansätze, welche man als ihre Sporen anzusehen pflegt. Infektionsverss. an Tieren gaben in einigen Fällen ein positives Resultat, auch gelang es, Reinkulturen zu züchten. Redner will aus diesen vorläufigen Mitteilungen — die Verss. sind noch nicht abgeschlossen — noch keine Schlüsse ziehen, glaubt aber, daſs dieselben doch nicht ohne Bedeutung auf die Infizierung des Kirchhofsbodens sind, und ob es nicht wird angezeigt erscheinen, die tuberkulösen Organe an Phthise Gestorbener vor der Bestattung zu desinfizieren.

Gärtner hebt in der Diskussion hervor, daſs seine Bodenunterss. auf Kirchhöfen und in der Umgebung der letzteren dargethan haben, daſs der Kirchhofsboden nicht mehr und auch nicht andere Arten Bakterien enthält, als gewöhnlicher Boden. Auch ist es nicht denkbar, daſs Bakterien, die tief im Boden sind, gefährlich werden können; jedoch müſste auch diese Frage erst entschieden werden. **Löffler** hält in einer Tiefe von 5 Fuſs ein Wachstum für nicht möglich und warnt vor übereilten Schlüssen.

PROSKAUER.

Abteilung für Kinderheilkunde.

Sitzung vom 20. Sept. 1889.

Cropf, München, *Quantitative Spaltpilzuntersuchungen in der Kuhmilch.* Der Vortragende hat sich zwei Fragen vorgelegt: 1. Wie groſs der Keimgehalt der Handelsmilch ist, u. 2. welches die Bedingungen sind, unter denen eine Vermehrung der Keime stattfindet. Milch, welche 5—6 Stunden lang unter gewöhnlichen Bedingungen aufbewahrt worden war, enthielt im Kubikzentimeter 2—6 Millionen Keime. Diese Eigenschaft zeigten alle aus dem Milchhandel bezogenen Proben. Ob die Jahreszeit von Einfluſs auf das Anwachsen der Keime in der Milch sei, konnte nicht aus den Verss. ersehen werden. Die Luft im Kuhstalle, welche Vf. untersuchte, enthielt zwar mehr Keime, als die freie Luft, jedoch war der Unterschied kein sehr bedeutender. Milch, welche in den Milchkübeln gestanden hatte, enthielt 60 000 Keime im Kubikzentimeter, und zwar war das Verhältnis so, daſs in den oberen Schichten der Milch mehr Bakterien, als in den mittleren Schichten und am Boden aufgefunden worden waren. Man kann wohl diesen Befund so deuten, daſs mit dem aufsteigenden Rahm auch Bakterien mit in die Höhe gerissen worden waren. — Eine weitere Bedeutung kommt der Behandlung der Milch zu. Es wurde sterilisierte Milch, nachdem sie mit einer solchen von bekanntem Keimgehalt versetzt worden war, im Brütofen, im Keller (12°) und im Eisschrank aufbewahrt, und von Zeit zu Zeit, bald in längeren, bald in kürzeren Intervallen, die Anzahl der Bakterien bestimmt. Dabei trat die erwartete Thatsache zu Tage, daſs in der Milch, welche im Brütschrank aufbewahrt worden war, die Anzahl der Keime sehr schnell zunahm, langsamer ging diese Vermehrung bei der Milch aus dem Keller vor sich und am langsamsten bei der Milch, die auf Eis gehalten wurde. In 15 Stunden stellt sich die Zunahme nach dem Verhältnis 1:2,8:7; wenn man die Vermehrung auf Eis als 1 annimmt, so ist diejenige im Keller fast dreimal und diejenige im Brütschrank siebenmal so groſs. Das Verhältnis der Zunahme der Acidität zu derjenigen der Bakterien ist ein zu schwankendes, als daſs bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen wären. Bei den Bestimmungen der Bak-

terienanzahl in der Milch durch das Plattenverfahren mufs man auf eine geeig
Verd. sehen. 1 Tropfen Milch auf 100 ccm W. erwies sich als eine solche.

Escherich bemerkt bei der Diskussion, die sonst nichts Wesentliches dar
dafs man bei der marktpolizeilichen Kontrolle auch die bakteriologischen Unte
nicht allein die chem., werde ausführen müssen. PROSKAUER.

Th. Escherich, München, *Beiträge zur Pathogenese der Verdauungsstörungen
Säuglings.* Es fehlt noch die Kenntnis des Bacillus der Verdauungskrankheiten der Kin
(Diarrhöen). Betrachtet man diese Verdauungsstörungen, so beobachtet man ein
wechselndes Bild. Man wird annehmen müssen, dafs man es dabei mit der Wirku
gewisser Mikroorganismen zu thun habe, die sich wieder unter bestimmten
dingungen entwickeln und dann pathogene Erscheinungen hervorrufen. Die Wirku
dieser Bakterien äufsern sich in Gärungen. So ist es festgestellt, dafs Milch, welc
bei hoher Temperatur aufbewahrt worden ist, bei Kindern Darmerkrankungen
immer hervorruft. Die Art der Ernährung der Kinder ist dabei auf die Erkrank
von Einfluſs. Bei diesen Gärungen wird man wieder zu untersuchen haben zwisch
solchen, welche ektogen, und solchen, welche endogen verlaufen, d. h. ob die Gär
aufserhalb oder erst innerhalb der Verdauungsorgane vor sich geht. Bei den mit Kuhmil
ernährten Kindern hat man die erstere als Ursache ihrer Erkrankung. 1 l Mil
enthält bekanntlich Milliarden von entwickelungsfähigen Keimen und ist bereits
Gärung übergegangen. Es kann wohl als festgestellt angesehen werden, dafs
dieser Gärung der Zucker angegriffen wird, dafs Milchsäure und CO_2 entstehe
Dieser Vorgang vollzieht sich bei niederer Temperatur, anders verläuft er bei höh
Temperatur, da bilden sich Essigsäure, Propionsäure, also „abnorme Säuren", Spu
von A. und auch toxische Stoffe. Man wird bei der bei höherer Temperatur v
laufenden Gärung auch andere Keime finden, als bei niederer Temperatur. An
die endogene Gärung hängt mit Bakterien zusammen, da Milch, selbst wenn sie g
steril genossen wird, nie keimfrei in den Magen gelangt. Auf ihrem Wege in d
Magen kommt sie mit vielen Bakterien zusammen, die dann ihre Arbeit vollzieh

Die Verdauung des Kindes ist eine ganz andere, wie beim Erwachsenen. N
allem, was man weifs, kann geschlossen werden, dafs die Salzsäure im kindlich
Magen sehr durch die Milch in Anspruch genommen wird; dieses ist bei Kuhmil
ernährung in gröfserem Mafse der Fall, als bei der Ernährung mit Frauenmilch. A
1 l Kuhmilch mufs ein Kind 3 l Magensäure produzieren, um über freie Säure
der Verdauung disponieren zu können, und man kann wohl behaupten, wenig
haben dies Verss. erwiesen, dafs in keiner Phase der Kuhmilchverdauung freie Sal
säure im kindlichen Magen vorhanden sei. Daher kann auch der Magen die ei
gedrungenen Bakterien nicht töten, er wirkt nicht, wie ein normal funktionierend
Magen, desinfizierend. Die Gärung, welche in der Milch aufserhalb des Magens v
sich ging, setzt sich fort, und zwar haben wir es mit einer Gärung bei höherer Tem
peratur zu thun, bei welcher sich die obengenannten Prodd., darunter die abnorme
Säuren, bilden. Im Darm setzt sich die Gärung fort; hier kommen die fakultativ
anaëroben Bakterien zur Wirkung, und es spielt sich die sog. „alkal. Gärung" ab
bei welcher sich Ammoniak und diesem verwandte Verbb. bilden, sobald der Zucke
verzehrt ist. Man hat dann eine akute Intoxikation vor sich, deren klinisches Bild
vom Redner geschildert wird.

Bei der ektogenen Gärung werden sowohl Bakterien, als auch toxische Stoffe
eingeführt. Es treten Magengärungen, sodann solche im Darm auf, häufig auch
beide zusammen. Bei anaëroben Bakterien finden manchmal auch nur Dünndarm
gärungen statt, bei welchen sich z. B. durch die anaëroben Buttersäurebakterien
Buttersäure bildet; im Dickdarm hat man es mit alkal. Gärungen zu thun. Die
durch Milchgenufs verursachten Erkrankungen bezeichnet der Vortragende als „Zucker
diarrhöen".

Bei den mit stärkehaltigen Nahrungsmitteln gefütterten Kindern (Musnahrung) sind die Vorgänge der Gärung wieder andere, als bei der Kuhmilchnahrung; hier muſs erst die Überführung der Stärke etc. im Zucker vor sich gegangen sein. Die Erkrankungen beginnen nicht mit Erbrechen, sondern mit Durchfällen, auch beginnt die mikrobische Zers. erst im Darmkanal.

Neben diesen *Gärungsdyspepsien* giebt es aber noch andere infektiöse Vorgänge, welche bakterieller Natur sind.

In der diesem Vortrage sich anschlieſsenden Diskussion wird der Unterschied zwischen Darminfektionen, die ohne und mit Fieber verlaufen, behandelt. ESCHERICH hat Erkrankungen mit hohem Fieber meist im Sommer beobachtet, doch lasse sich ein diagnostisches Merkmal auf die Fiebererscheinung nicht gründen. Meist kommen hier die ektogenen Gärungen in betracht. Die Frage, ob toxische Stoffe, Ptomaïne, sich bilden, glaubt ESCHERICH zu bejahen, obwohl noch keine derartige Verbb. aus gegorener Milch isoliert worden sind. PROSKAUER.

Organische Chemie.

G. Magnanini, *Über Aldol.* (Gz. **19**. 366—67. 30/6. — C. **89**. II. 318.) BORNTR.

G. Ciamician und **C. U. Zanetti**, *Über die Umwandlung des Pyrrols in Tetramethylendiamin.* Die Umwandlung geschah durch Reduktion des *Pyrrolhydroxylamins*, $C_4H_8N_2O_2$, mit Na und A. (vgl. die vorl. Mittl. von CIAMICIAN **89**. II. 494).

Zur Darst. des Pyrrolhydroxylamins (F. 173°) wurde im wesentlichen nach der Methode von CIAMICIAN und DENNSTEDT (Gz. **14**. 156) verfahren. Nach der Methode RAOULT-BECKMANN ergab sich das Molekulargewicht der Verb. (Essigsäurelösung) zu 100 statt des berechneten von 116.

Behufs der Reduktion wurde die Verb. (9 g) in absol. A. (450 ccm) gel. und nach und nach, zunächst in der Kälte, später in der Wärme Na hinzugefügt, bis dies bei längerem Kochen nicht mehr gelöst wurde, sodann mit W. destilliert, das Destillat mit HCl gesättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit W. und KOH destilliert, das Destillat wiederum mit HCl gesättigt, zur Trockne verdampft und der Rückstand aus sd. A. von 95% umkrystallisiert, wodurch das salzsaure *Tetramethylendiamin*, $C_4H_8(NH)_2.2HCl$, in farblosen, in A. zl., in W. sll. Blättchen resultierte.

Die Eigenschaften der freien Base stimmten gut zu den Angaben LADENBURG's (B. **19**. 780). F. der Base 27—28°, K. 158—159° unter 764,5 mm Druck. Ferner wurde auch das *Dibenzoylderivat* (UDRÁNSZKI und BAUMANN **88**. 1619) erhalten.

Die einerseits aus einem von LADENBURG dargestellten und andererseits aus dem aus Pyrrol von den Vff. dargestellten Chlorhydrate gewonnenen *Chloroplatinate* zeigten nach **B. G. Negri** einerlei Krystallform. Sie zeigten die Zus. $C_4H_8(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$.

Das gleiche Resultat ergab die krystallographische Unters. der *Pikrate* aus beiden Präparaten. Auch die *Golddoppelsalze* zeigten gleiche Eigenschaften. Sie sind in sd. W. sll. In LADENBURG's Abhandlung war, infolge eines Druckfehlers, sein Goldsalz als swl. bezeichnet worden. F. 210° (Zers.).

Ferner gelang auch die Überführung des Chlorhydrats der Base aus Pyrrol in Pyrrolidin, und zwar nach der von LADENBURG für sein Präparat befolgten Methode.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf Pyrrolhydroxylamin. Wenn man Pyrrolhydroxylamin (0,5 g) mit Phenylhydrazin (1 g) auf 210° erhitzt, das Prod. in 2 ccm 50%iger Essigsäure l., die Lsg. in 100 ccm W. gieſst und den Nd. aus sd. W. kryst.,

so resultiert ein Körper von der Zus. des *Dihydrazons des Zimmtaldehyds*, $(-CH_2-CH=N_2HC_6H_5)_2$, und vom F. 124—125°, in weißen Blättchen. Derselbe ist unl. in W., l. in Ä., A. und Bzl. Er ist wenig beständig und zers. sich schon bei 100°. (RAL. [4.] **5**. 2. Sem. 13—24. [7/7.*] Padua. CIAMICIAN's Lab.) BORNTRÄGER.

F. Anderlini, *Über einige Derivate des Pyrrolins*. Vom *Pyrrolin* (CIAMICIAN und DENNSTEDT, B. **16**. 1536) werden die folgenden Salze und Derivate dargestellt. Das *Chlorhydrat* wird durch konz. HCl bei 130—140° zers. Das *Chloraurat*, $C_4H_7N.HCl.AuCl_3$, krystallisiert in orangegelben, sll. Prismen vom F. 152°. Das *Pikrat*, $C_4H_8NH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist gelb, ll. in W., sll. in A. und schm. bei 156°. Gut ausgebildete Krystalle desselben waren nach **G. B. Negri** trimetrisch: a : b : c = 0,525 383 : 1 : 0,293 456. Formen: (100), (010), (110), (130), K (111), K ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$), K (132); Winkel: (110) : (010) = 62° 17′ und (110) : (111) = 57° 45′. — *Benzoylpyrrolin*, $C_4H_8N(COC_6H_5)$ wurde durch Erhitzen von 3 g salzsaurem Pyrrolin mit 8 g Benzoylchlorid während 7 Stunden auf 110°, Behandeln des Reaktionsprod. mit W., Alkalischmachen und Ausziehen mit Ä., Verdampfen der äth. Lsg. und frakt. Destillation des Rückstandes im Vakuum als ein angenehm riechendes, unter 2 Minuten Druck bei 160—161° sd., in W. unl., in verd. HCl zl., in konz. HCl ll. Öl erhalten. Das *Chlorhydrat* krystallisiert schwer und gab Ndd. mit verschiedenen Schwermetallsalzen. — Mit Acetylchlorid gab Pyrrolin kein einheitliches Prod. — *Benzylpyrrolin*, $C_4H_8N-CH_2.C_6H_5$, ergab sich durch allmähliches Versetzen von 1 g Pyrrolin mit 1,82 g Benzylchlorid, kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, Löslichkeit der festen Abscheidung in W., Ausziehen mit Ä., Alkalischmachen der gebliebenen wss. Lsg. u. wiederholtes Extrahieren mit Ä., Trocknen der äth. Lsg. mit festem KOH, Verjagen der Hauptmasse des Ä., Behandeln der rückständigen Lsg. mit BaO, Verdampfen und frakt. Dest. als ein etwas oberhalb 150° sd. Öl, unl. in W., l. in verd. HCl. Das *Chloraurat*, $C_4H_8N-CH_2.C_6H_5.HCl.AuCl_3$, krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 111°, ll. in W. (RAL. [4.] **5**. 2. Sem. 84—88. [4/8.*] Padua. CIAMICIAN's Lab.) BORNTRÄGER.

C. U. Zanetti, *Über einige Derivate der tertiären Pyrrole*. Vf. hat die Einw. von Acetanhydrid auf *N-Äthylpyrrol* und die Prodd. der Oxydat. von *N-Methyldiacetylpyrrol* studiert. — 1 Tl. N-Äthylpyrrol wurde mit 10 Tln. Acetanhydrid 7 Stunden auf 250° erhitzt, das Prod. mit W. gekocht, mit Soda neutral., das Filtrat mit Ä. ausgezogen und die äther. Lsg. verdunstet. Das so resultierende Öl wurde durch Dest. in zwei Fraktionen (200—285° und 285—310°) zerlegt, von welchen die zweite nach einiger Zeit fest wurde. Die letztere wurde im Vakuum umdestilliert, wobei unter 29 mm Druck die Hauptmenge bei 183° überging. Das Prod. bildet ein langsam erstarrendes Öl. Die feste M. schm. nach dem Absaugen bei 58—59° und hatte die Zus. des $C_4H_3(COCH_3)_2NC_2H_5$, des *N-Äthyldiacetylpyrrols*. Die Verb. ist ll. in A., Ä., Bzl., PAe., zl. l. in W. — Obige Fraktion 200—285° des Rohprodukts gab durch Dest. im Vakuum, wobei die unter 85 mm Druck bei 155—165° übergehenden Anteile gesondert aufgefangen werden, ein Prod., dessen Zus. einem Gemisch von Äthylmono- und Diacetylpyrrol entsprach.

Die Oxydation des *N-Methyldiacetylpyrrols* geschah in folgender Weise: 4 g der Verb. wurden in 400 ccm Wasser gel., die Lsg. schwach alkal. gemacht und in der Hitze allmählich eine Lsg. von 20 g $KMnO_4$ in 520 ccm W. hinzugefügt, schließlich kurze Zeit gekocht, das Filtrat stark eingedampft, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit Ä. ausgezogen, dessen Verdunstungsrückstand in Essigäther gel. und durch PAe. wieder gefällt. Das hellgelbe Prod. wird unterhalb 100° braun, schm. bei ca. 155 bis 160° zu einer schwarzen Fl. und zers. sich total bei 165°. Es ist ll. in W., A., Ä., Bzl., Essigäther, wl. in PAe. Das Ag-Salz, $C_6H_8Ag_2NO_5$, dieser Säure war ein gelblicher Nd. Die Säure zeigt nach der Analyse des Ag-Salzes die Zus. der *N-Methylcarbopyrrylglyoxylsäure*, $C_4H_2(CO-CO_2H)(CO_2H)NCH_3$. Diese giebt mit Metallsalzen

in neutraler Lsg. Ndd. Ihr *Dimethyläther*, welcher mit CH_3J aus dem Ag-Salze gewonnen wird, kryst. aus h. W. in weifsen Nädelchen, die nach dem L. in Bzl. und Fällen mit PAe. den F. 133—136° zeigen. (RAL. [4] **5**. 2. Sem. 89—92. [4/8.*]. Padua. CIAMICIAN's Lab.) A. BORNTRÄGER.

Theodor Omeis, *Über die Inversion von Saccharose.* Der Plan der Unters. erstreckte sich auf folgende Punkte: 1. Inversion von reinen Rohrzuckerlsgg. mittels konz. HCl, verd. HCl, verd. Essigsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und saurem weins. Kali. 2. Inversion von zu bereits vergorenen Weinen zugesetztem Rohrzucker ohne Zusatz irgend welcher invertierender Agenzien. 3. Prüfung der Inversionsmethode mittels konz. HCl. Daran reihten sich Verss., um die invertierende Wirk. von Invertin und diastatischen Fermenten überhaupt näher zu prüfen.

Bei der Salzsäure konnte festgestellt werden, dafs mit steigender Wärmezufuhr auch ein rapides Steigen der Intensität der Inversionsgeschwindigkeit Hand in Hand geht. Wenn nicht allzu konzentrierte Lsgg. angewandt werden, so kann bei einer Temperatur von ca. 95° C. und unter Anwendung von ca. 5 Tropfen konz. HCl (D. 1,1775) vollständige Inversion erfolgen. Eine Zers. ist innerhalb 15 Minuten nicht zu befürchten.

Aus seinen Verss. Punkt 1. betreffend schliefst Vf., dafs 1. die im Weine vorkommenden freien Säuren sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur Rohrzuckerlsgg. zu invertieren vermögen; 2. auch das saure weinsaure Kalium sich in Bezug auf Rohrzuckerlsgg. wie eine freie Säure verhält; 3. dafs die Dauer der vollständigen Inversion abhängig von der Quantität und Natur der Säure ist; 4. dafs höhere Temperaturen die Inversion in hohem Grade begünstigen, und 5. A., in Quantitäten, wie er in Weinen vorkommt, wohl die Inversionsgeschwindigkeit hemmt, aber nicht die vollständige Inversion.

Ad 2. Der den Weinen zugesetzte Rohrzucker geht beim Lagern in Invertzucker über.

Ad 3. Die Inversionsverss. mit konz. HCl zeigten, dafs das jedesmalige vorherige Aufkochen über der Flamme nicht nötig ist, dafs ein einfaches, 5—7 Minuten langes Eintauchen der zu invertierenden Fl. in ein sd. Wasserbad vollständig hinreicht, um mittels 5—6 Tropfen konz. HCl (D. 1,124) auch 25%ige Rohrzuckerlsgg. vollkommen zu invertieren. Ein Gelbwerden wurde erst nach ca. 20 Minuten langer Einwirkungsdauer bemerkt; die Drehung blieb aber dieselbe. Die Inversionen wurden in einem 50 ccm enthaltenden Kölbchen ausgeführt, das bis zu einer Marke mit der zu invertierenden Fl. und 5—6 Tropfen der konz. HCl gefüllt war. Das Kölbchen wurde im sd. Wasserbade 5—7 Min. belassen, wobei die Temperatur in den ersten zwei Minuten bis auf ca. 95° C. stieg, um bei dieser Höhe zu bleiben. Abkühlen, Neutralisieren mit Soda, Wiederauffüllen bis zur Marke bildeten den zweiten Teil der Operation.

Diesen Verss. folgten solche mit Invertin, Diastase und Emulsin. Bezüglich des Invertins wurde folgendes festgestellt: 1. Die Inversionsdauer hängt ab sowohl von der Invertinmenge, als auch von der Konzentration der Rohrzuckerlsgg. 2. A. hemmt die Inversion. 3. Ein Temperaturoptimum für die Invertinwirk. von allgemeiner Gültigkeit läfst sich vorläufig nicht bestimmt aufstellen. Die Temperaturen von 30 bis 40° dürften der Wirk. des Invertins am zuträglichsten sein. 4. Die Temperatur, bei welcher die Wirk. des Invertins vernichtet wird, liegt oberhalb 65° C. 5. Mengen von Invertin, die 0,001% betragen, vermögen auch konzentriertere Rohrzuckerlsgg. schon bei gewöhnlicher Temperatur in verhältnismäfsig kurzer Zeit zu invertieren. 6. Invertinpräparate verschiedenen Ursprunges haben auch verschiedene Inversionsenergie, was beweist, dafs das, was wir Invertin nennen und als solches darstellen, noch kein reiner Körper ist. 7. In gut verschlossenen Gefäfsen hält sich Invertin vorzüglich, ohne Schwächung seiner Wirksamkeit, was durch vergleichende Verss. mit

einem frischen u. drei Wochen alten, in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrten Präparate bewiesen wurde. Für praktische Zwecke empfiehlt sich folgende Best. des Rohrzuckers in Süfs-, Medizinal- und anderen Weinen mit Hilfe des Invertins. 50 ccm Wein werden in einem 75 ccm enthaltenden Kolben im Wasserbade auf ca. 45° C. gebracht, hierauf mit ca. 7 g Hefe versetzt und 5—10 Minuten unter diesen Bedingungen belassen. Nach dieser ungefähren Zeit wird dem invertierten Gemische starker A. in genügender Quantität, um die Gärung zu verhindern, zugesetzt, auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt und mit Thonerdehydrat versetzt. Nach der Filtration findet die Polarisation des Filtrates statt.

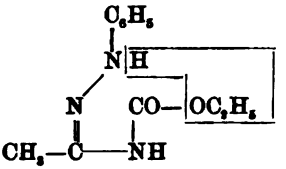
Die Diastase scheint im Stande zu sein, Rohrzucker vollständig zu invertieren, das Temperaturoptimum liegt bei ca. 42° C. A. hemmt die Wirk. des Fermentes, die Temperatur von 65° vernichtet die invertierende Wirk. der Diastase. Emulsin scheint Rohrzucker nur sehr schwer invertieren zu können, höhere Temperaturen begünstigen die Inversion, A. wirkt hemmend darauf ein, und schliefslich besitzen verschiedene Präparate auch einen verschiedenen Wirkungswert. (Mitt. pharm. Inst. Erlangen. 2. Heft. 242—372.) PROSKAUER.

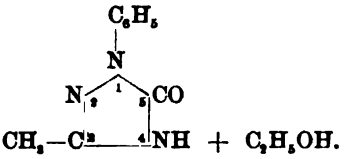
R. Schütze, *Über Tiercellulose.* Nach den bisherigen Unterss. ist der wesentliche Bestandteil der Mäntel der Tunicaten als Cellulose aufzufassen. Vf. hat die Mäntel von Phallusia mammillaris untersucht, die mit W. ausgekocht, wiederholt mit 20%ig. Kalilauge und 10%ig. HCl behandelt und schliefslich noch mit Flufssäure und HCl in Berührung gelassen wurden. Die weifse Substanz enthielt 43,47% C und 6,25% H. Kupferoxydammoniak l. die Substanz, $ZnCl_2$-Jodlsg., sowie Jod und H_2SO_4 färben sie rot bis violett. Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugten ein explosives Cellulosenitrat, zum Teil in Ä. l. In der Druckflasche bei 100° mit zehnprozentiger H_2SO_4 erhitzt, wurde eine die FEHLING'sche Lsg. reduzierende Fl. erhalten, die, mit Hefe versetzt, CO_2-Entwickelung zeigte. In dem äther. Auszuge der Mäntel waren, neben geringen Mengen Cholesterin, Fett und freie Fettsäuren aufzufinden; nachzuweisen waren Ölsäure, Valeriansäure, wahrscheinlich auch Palmitin- und Stearinsäure. Die Asche der entfetteten Mäntel bestand aus:

SiO_2	2,76%	Phosphorsäure (an Fe_2O_3 u. Al_2O_3 geb.)	12,72%	$CaCO_3$	49,22%
Al_2O_3	9,52 „	Phosphorsaurer Kalk	3,91 „	$MgCO_3$	6,03 „
Fe_2O_3	15,81 „.				

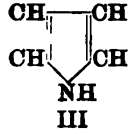
(Mitt. pharm. Inst. Erlangen. 2. Hft. 280—81.) PROSKAUER.

A. Andreocci, *Einwirkung des Phenylhydrazins auf Acetylurethan.* Vf. hat durch Erhitzen von Acetylurethan (1 Tl.) mit salzsaurem Phenylhydrazin (1,5 Tln.) krystallisiertem essigsauren Natron (2,25 Tln.) und W. (20 Tln.) auf dem Wasserbade, sowie Erkaltenlassen, eine ölige u. später eine kryst. Abscheidung erhalten. Das Filtrat gab bei der Dest. im Vakuum nur noch das Öl. Letzteres verwandelt sich unter der Einw. von sd. W. oder auch bei längerem Stehen für sich in die kryst. Substanz. Das Öl konnte seiner Unbeständigkeit halber nicht gereinigt und untersucht werden. Die kryst. Verb. wurde aus W. umkrystallisiert, ferner auch durch L. in Essigäther und Fällen mit PAe., sowie Krystallisieren aus Essigäther gereinigt. Sie resultierte in farblosen Tafeln vom F. 166—167°. wl. in k. W., zl. l. in h. W. und Ä., noch leichter in Essigäther und A. Ihre Zus. entspricht der Formel $C_9H_9ON_2$, welche zeigt, dafs ihre Bildung aus Phenylhydrazin und Acetylurethan nach der Gleichung verläuft: $C_6H_8N_2+C_5H_9O_2N=C_9H_9ON_2+H_2O+C_2H_6O$. Bei dieser Rk. würde als Zwischenprodukt jenes Öl entstehen, welches als *Phenylhydrazinacetylurethan* (I) aufgefafst werden kann und Abspaltung von A. durch Ringschliefsung in jene kryst. Verb., (II) übergehen würde, wie nachfolgend angegeben ist:

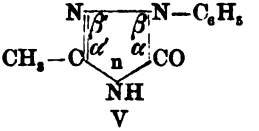
I. 

II. 

Die kryst. Verb. hat im chem. Verhalten einige Ähnlichkeit mit den Pyrrol. Sie l. sich in k. Kalilauge unzers. auf und wird schon durch CO_2 wieder gefällt. Mit Säuren giebt sie keine Salze. Das neutrale *Silbersalz*, $C_9H_9ON_2Ag$, wird aus lauw. wss. Lsg. der Verb. durch ammoniak. $AgNO_3$ gefällt. Es ist unl., sehr beständig gegen Licht und Hitze. Das saure Silbersalz, $C_9H_9ON_2Ag.C_9H_{10}ON_2$, wurde durch kochende wss. Lsg. der Verb. mit $AgNO_3$, wobei zuerst ein wenig neutrales Salz ausfällt, das entfernt wurde, und Erkaltenlassen des Filtrats in beständigen Blättchen erhalten. Die neue kryst. Verb., $C_9H_{10}ON_2$, kann als Derivat eines hypothetischen Pyrrols aufgefaßt werden, welches Vf. *Pyrrodiazol* nennt, und dessen Formel (IV) im Vergleiche zu der des *Pyrrols* (III) die folgende wäre.


III

IV


V

Jene Verb. $C_9H_{10}ON_2$ würde die Formel (V) haben. Sie könnte als *α-Methyl-β-phenylpyrrodiazolon* bezeichnet werden. Durch Erhitzen dieser Verb. mit CH_3J, Verdampfen, L. des Rückstandes in W., Extraktion der wss. Lsg. mit Ä. und Umkrystallisieren des in die Äther. Lsg. übergegangenen Prod.'s aus Essigäther und PAe., sowie W. ergab sich ein Methylderivat der Verb., welches in langen Prismen vom F. 83° kryst., in W., A., Chlf. ll., in Ä. und Lg. wl. ist. (Gz. **19**. 448—452. 24/7.; RAL. [4] **5**. 2. Sem. 115—19. [18/8.*]. Rom. Chem. Inst.) A. Borntr.

G. Carrara, *Über die Bildung von Säurechloriden bei der Einw. von Schwefelsäurechlorhydrin*. Vf. hatte (**89**. II. 35) beobachtet, daß bei der Einw. von *Schwefelsäurechlorhydrin* auch *Chlorcymol* bei Wasserbadtemperatur sehr variable Mengen von *Chlorcymolsulfosäurechlorid* resultierten, wobei die Ausbeute keineswegs der Menge des angewandten Chlorcymols proportional war. Dagegen wurde jetzt gefunden, daß dabei die Menge des Chlorhydrins eine wichtige Rolle spielt. So lieferten je 21 g Chlorcymol bei 100° mit 42,8 g (2 Mol.), resp. 21,4 g (1 Mol.) des Clorhydrins 26,5, resp. 5 g Chlorcymolsulfosäurechlorid, $C_{10}H_{12}(Cl)SO_2Cl$, (F. 64°). *Chlorcymolsulfosäure* erzeugt mit dem Chlorhydrine ebenfalls das Chlorcymolsulfosäurechlorid. Vf. erachtet hiernach, daß das Chlorhydrin mit dem Chlorcymol zunächst Chlorcymolsulfosäure und dann mit dieser nach der Gleichung: $C_{10}H_{12}(Cl)\,SO_2OH + SO_2(Cl)OH = C_{10}H_{12}(Cl)SO_2Cl + H_2SO_4$, das Sulfosäurechlorid erzeuge. Letzteres wird durch 12stünd. Kochen mit A. (6 Tle.) vollständig in die *Chlorcymolsulfosäure*, $C_{10}H_{12}(Cl)SO_2H$, verwandelt. Bei nur $1^1/_2$stündigem Kochen entsteht hingegen der *Äthyläther*, $C_{10}H_{12}(Cl)SO_2.C_2H_5$, dieser Säure, welcher bei langsamem Verdunsten der Lsg. in lichtgelben Prismen vom F. 42—43° resultiert, die in k. W. unl., in sd. W. wl., in Ä. und Bzl. l. und bei 110—120° unter Zers. flüchtig sind. W. zers. das Chlorcymolsulfosäurechlorid nur sehr langsam in der Hitze. (Gz. **19**. 449—503. 1/8.)

A. Bornträgер.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Untersuchungen über das Apiol*. Die Vff. hatten einen phenolartigen Körper durch Einw. alkohol. KOH auf Apiolsäure erhalten und erachtet, daß diese Verb. wahrscheinlich der Dimethyläther eines Tetraoxybenzols, $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$, sei (**89**. I. 285). Sie nennen nun jetzt das Phenol $C_6H_2(OH)_4$,

welches den Grundkern des Apiols bildet, *Apionol*. Obiger Dimethyläther wäre hiernach als *Dimethylapionol*, und das *Apion* als *Dimethylmethylenapionol* zu bezeichnen.

Das freie *Apionol* konnte seither nicht erhalten werden.

I. Das *Dimethylapionol*, $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$, giebt in wss. Lsg. mit $FeSO_4$ nach einiger Zeit eine blaue Färbung. Die gelbe Lsg. der Verb. in konz. H_2SO_4 wird allmählich intensiv rot und beim Erhitzen violett.

II. *Tetramethylapionol*, $C_6H_2(OCH_3)_4$, ergiebt sich aus der Dimethylverb. (1 g) mit festem KOH (1 g), Jodmethyl (2 g) und Methylalkohol (3 ccm). Das Gemisch des Dimethylapionols mit dem KOH wird in ein Rohr gebracht, ein Röhrchen mit dem Gemische von CH_3J u. Methylalkohol hineingebracht, das Rohr zugeschmolzen und nun erst gemischt. Man läfst zunächst in der Kälte stehen und erhitzt schliefslich vier Stunden im Wasserbade. Das Rohprod. wird mit W. versetzt, mit KOH und Dampf destilliert und die im Destillate enthaltenen Krystalle aus sd. W. umkrystallisiert. Der wss. Teil des Destillates giebt an Ä. noch eine weitere Menge derselben Verb. ab. Das so gewonnene Tetramethylapionol (F. 81°) ist ll. in Ä., A., Bzl., Aceton, l. in Essigsäure, wl. in k. W. Aus h. W. erscheint es in weifsen Nädelchen. Die farblose Lsg. in k. konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen bräunlich. Die Lsg. in HNO_3 ist gelb gefärbt. In h. Eisessiglösung giebt die Verb. mit Br ein öliges Prod.

III. *Dimethyldiacetylapionol*, $C_6H_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$, wurde durch Kochen des Dimethylapionols mit 5 Tln. Acetanhydrid und 1 Tl. trockenen Natriumacetates und Krystallisieren des Rohprod. aus A. erhalten (F. 144°). Es ist l. in k. Ä., A. und h. Eisessig, wl. in sd. W., unl. in k. W. Die farblose Lsg. in w. konz. H_2SO_4 wird bei stärkerem Erhitzen gelb und dann braun.

IV. *Apionakrylsäure*, $C_6H(=O_2CH_2)(OCH_3)_2—CH=CH—CO_2H$, ergab sich durch 8—10 stünd. Kochen von Apiolaldehyd (4 g) mit Acetanhydrid (20 g) und wasserfreiem essigs. Na (4 g), Behandeln des Rohprod. mit sd. W., L. des Nd. in Sodalösung, Ausziehen des Filtrates mit Ä. und Ansäuern der gebliebenen wss. Fl. mit H_2SO_4 als ein gelber Nd. Sie kryst. aus A. in gelben Nädelchen vom F. 196°, ist wl. in Ä. und h. W., kl. in k. W., ll. in Eisessig, Bzl. und sd. A. Die gelbe Lsg. in k. konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen braun. Das NH_4-Salz ist leicht zers. und ebenso, wie das Na-Salz, in W. ll.

V. *Apioncrotonsäure*, $C_6H(=O_2CH_2)(OCH_3)_2—CH=C(CH_3)CO_2H$, wurde durch Erhitzen von Apiolaldehyd (6 g) auf 170°, propions. Na (6 g) und Propionsäureanhydrid (30 g), Behandeln der M. mit sd. W., L. des Nd. in Sodalsg., Ausziehen des Filtrates mit Ä., Eindampfen der verbleibenden wss. Fl. und Ansäuern erhalten. Dieselbe krystallisiert aus A. in hellgelben Nadeln vom F. 209°. Die Säure ist besser als *Apionmetakrylsäure* zu bezeichnen. Sie ist kl. in sd. W., sll. in Ä., sd. A. und sd. Eisessig. Die gelbe Lsg. in k. konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen tief grünlichblau. Das Na-Salz ist in W. sll. Das Ba-Salz krystall. aus sd. W. in Nadeln. Das Ca-Salz, $C_{26}H_{26}O_{12}Ca.5H_2O$, ist wl. in k. W. und kryst. aus sd. W. in Nadeln. Das Ag-Salz, $C_{12}H_{13}O_6Ag$, ist ein weifser Nd. Bei der trockenen Destillation des Ca-Salzes mit CaO resultierte ein Prod., welches aus A. in weifsen Nadeln vom F. 83° krystallisierte, die aber nicht die Zus. des Apiols zeigten.

Die *Apiolsäure* giebt bei der Destillation ihres Ca-Salzes mit CaO ein Gemenge von Körpern, die teilweise mit Wasserdampf flüchtig sind und noch zu identifizieren bleiben. Der mit Dampf nicht flüchtige Körper krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 71—72° und der Zus. $C_9H_8O_5$.

VI. *Einwirkung der* HNO_3 *auf Apiolsäure*. Die Vff. hatten früher (**88**. 1181) kurz eines *Nitroderivates der Apiolsäure* Erwähnung gethan. Diese Verb. ist nun von **A. Dian** näher untersucht worden. Dieselbe (F. 117—118°) hat die Zus. $C_9H_8N_2O_8$

eines *Dinitroapions*, $C_6(NO_2)_2(=O_2CH_2)(OCH_3)_2$. (RAL. [4.] **5**. 2. Sem. 3—12. [7/7.*]. Rom. Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

R. Meldola und **J. H. Coste**, *Monobenzylderivate der Phenylendiamine.* (JCh. **55**. 590—602. — C. **89**. II. 409.) ARENDT.

Emil Fischer, *Über das Trinitrohydrazobenzol.* Vf. hat früher (A. **190**. 132) Trinitrohydrazobenzol aus Phenylhydrazin u. Pikrylchlorid dargestellt. WILLGERODT u. FERKO (**88**. 745) haben diese Darst. von neuem versucht und gefunden, daſs das von FISCHER beschriebene Prod. kein einheitlicher Körper sei, sondern wahrscheinlich noch Nitrosodinitrohydrazoazobenzol enthalte; der Schmelzpunkt des reinen Trinitrohydrazobenzols liege bei 172°. Vf. stellte von neuem die Verb. genau nach seinem alten Verfahren dar und fand, daſs das erhaltene Prod. ein vollständiges einheitlich u. von der für Trinitrohydrazobenzol berechneten Zus. sei; F. läſst sich nicht genau bestimmen, da sich die Substanz schon bei 165° zu zersetzen beginnt. WILLGERODT und FERKO haben wahrscheinlich deshalb nicht dieselben Ergebnisse erhalten, weil sie Pikrylchlorid und Phenylhydrazin in alkohol. Lsg. unter Erwärmung aufeinander wirken lieſsen, und weil sie Pikrylchlorid zu Phenylhydrazin geben, nicht umgekehrt; ein Überschuſs von Phenylhydrazin beeinfluſst die Rk. unvorteilhaft. (A. **253**. 1—4. 8/8.) BODLÄNDER.

Gustav von Brüning, *Über das Methylhydraxin.* Wie schon früher (**88**. 919) mitgeteilt, gelang es dem Vf., vom Methylharnstoff ausgehend, den Nitrosomethylharnstoff und aus diesem das Methylhydrazin darzustellen. Die *Nitrosoverbindung* wurde durch Behandlung der kalten gesättigten Lsg. des Methylharnstoffnitrats mit Natriumnitrit in schwach gelben Tafeln erhalten, l. in h. W., A. u. Ä., F. 123—124°. Wird die Nitrosoverbb. in W. suspendiert und Eisessig und Zinkstaub zugefügt bis die Reduktionskraft der Fl. gegen FEHLING'sche Lsg. nicht mehr zunimmt, so bildet sich *Hydraxinharnstoff*; derselbe wird durch Kochen mit konz. HCl zerlegt und aus der alkal. gemachten Fl. geht durch Destillation im Dampfstrome eine Lsg. des *Methylhydrazins* über, welche auſserdem noch NH_3 u. Methylamin enthält. Durch längeres Kochen am Rückfluſskühler werden die beiden letzteren Körper entfernt u. aus der Lsg. wird nach Zufügen von H_2SO_4, Eindampfen und Versetzen mit A. das saure Methylhydrazinsulfat gewonnen. Durch Destillation des Salzes mit konz. Natronlauge und Behandlung des Destillats mit festem Ätznatron und darauf mit Bariumoxyd, Destillation und nochmalige Behandlung mit Bariumoxyd gelang es, die wasserfreie Base, $CH_3NH.NH_2$, darzustellen; wasserhelle Fl., deren Geruch an Methylamin erinnert; K_{745}. 87°; sehr hygroskopisch, mischt sich mit A. und Ä. in jedem Verhältnis u. ist stark ätzend. Das saure Sulfat hat F. 139,5°. Wird dasselbe mit der theoretischen Menge Kalilauge in das neutrale Sulfat verwandelt u. wird dieses mit 1 Mol. Kaliumcyanat erst in der Kälte und dann in der Wärme behandelt, so entsteht das *Methylsemicarbazid*, $NH_2CONH.NH.CH_3$, ll. in W. u. A., wl. in Chlf., Bzl. u. Ä., F. 113°, reduziert stark FEHLING'sche Lsg. Schüttelt man die wsr. Lsg. des Methylhydrazins mit Phenylsenföl, so entsteht das *Methylphenylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CS.NHNHCH_3$; krystallisiert aus A. in bei 143° schm. kleinen Säulen, ll. in h. W. und A., wl. in Ä.; zers. sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren. Das *Dibenzoylmethylhydrazin*, $CH_3.N_2H(COC_6H_5)_2$, entsteht, wenn man zu der konz. Lsg. des sauren Sulfats die berechnete Menge reiner Soda u. einen Überschuſs von Benzoylchlorid zufügt; wl. in h. W., ll. auf Zusatz von wenig A.; bei 143° schm. Nadeln; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht. Das *Methylpikrazid*, $CH_3.N_2H_3.C_6H_2(NO_2)_3$, wird gebildet, wenn man eine wsr. alkohol. Lsg. des Methylhydrazins mit einer alkohol. Lsg. von Pikrylchlorid mischt; ll. in A. u. Ä., wl. in Chlf., bildet gelb glänzende, bei 171° unter Zers. schm. Blättchen. Fügt man Oxaläther zu einer wsr. Lsg. der Base, so entsteht *Oxalyldimethylhydrazin*, $CH_3.N_2H_3.CO.CO.N_2H_3.CH_3$; F. 221—221,5°, wl.

in W., ll. in A., unl. in Ä. u. Chlf., sublimiert unzersetzt 60° vor seinem F., reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme. Läfst man auf die Lsg. dieses Körpers in verd. H_2SO_4 salpetrige Säure im Überschufs wirken, so scheiden sich krystallinische Blättchen aus, die durch einen Überschufs von H_2SO_4 nicht gel. werden, F. 147° unter Zers., giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion und hat die Formel $CH_3.N(NO).NH.CO.CO.NH.N(NO).CH_3$, ist also Oxalyldimethylnitrosohydrazin. (A. **253**. 5—14. Würzburg. Lab. von E. FISCHER 8/8.) BODLÄNDER.

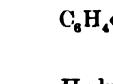
Karl Kohlrausch, *Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Dialdehyde und Diketone.* Während die α- und γ-Diketone, bezw. Dialdehyde mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin Dihydrazone und Dioxime liefern, verbinden sich die β-Diketone nur mit einem Molekül der Basen u. verwandeln sich in Pyrazole, bezw. Monazole; so giebt Benzoylaceton mit Phenylhydrazin das Diphenylmethylpyrazol (vgl. FISCHER und BÜLOW B. **18**. 2135):

$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.NH.C_6H_5 = C_6H_5.C\underset{N.N.C_6H_5}{<}CH{:}C.CH_3 + 2H_2O$$

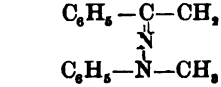
und mit Hydroxylamin das Phenylmethylmonazol (vergl. CLAISEN und LOWMANN **88**. 743:

$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + NH_2OH = C_6H_5.C\underset{N.O}{<}CH{:}C.CH_3 + 2H_2O.$$

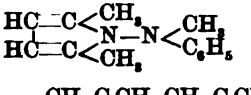
Wiewohl eine solche Ringschliefsung bei unsymmetrischen sekundären Hydrazinen ausgeschlossen ist, verhalten sich doch β-Diketone auch gegen das Methylphenylhydrazin anders als α- u. γ-Diketone. Während Glyoxal, Benzil u. Acetonylaceton mit Methylphenylhydrazin leicht Osazone geben verbindet sich Benzoylaceton nur mit einem Molekül Methylphenylhydrazin, auf keine Weise aber mit einem zweiten. Möglicherweise wird die zweite Ketongruppe durch Wandern von einem Wasserstoffatom in eine Alkoholgruppe verwandelt. Beschrieben wird die Darst. von Benzilmethylphenylhydrazon, F. 55—56°, Benzilmethylphenylosazon, F. 179—180°, Glyoxalmethylphenylosazon, F. 217—218°, und Benzoylacetonmethylphenylhydrazon, F. 103 bis 104°. Wird letzteres mit der fünffachen Menge Chlorzink auf 150° erwärmt, so entsteht das Prod. 1-2-3-Methylphenylacetylindol:



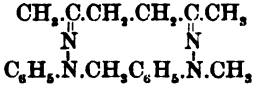
F. 136°; durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender HCl auf 100° im geschlossenen Rohre entsteht das von DEGEN (A. **235**. 156) dargestellte Prod. 1-2-Methylphenylindol und dadurch wird sowohl die angegebene Konstitution des Indols als auch für das Hydrazon die Konstitution:



bewiesen. Auch das Acetylaceton giebt nur mit einem Molekül Methylphenylhydrazon eine Verbindung, das Hydrazon, ein bei gewöhnlichem Druck unter NH_3-Entwickelung im Vakuum unzersetzt destillierendes Öl. Von γ-Diketonen giebt das Acetonylaceton mit 1 und 2 Mol. Methylphenylhydrazin Verbb.; die mit 1 Mol. geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung in das von KNORR (**87**. 218) dargestellte Methylphenylamidodimethylphenol:



über. Die Verb. mit 2 Mol. Methylphenylhydrazin hat die Formel:



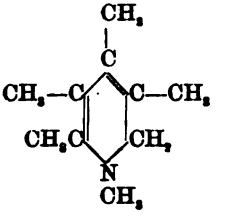
und bildet bei 143—144° schm. Krystalle. (A. **253**. 15—24. Würzburg. Lab. von E. FISCHER 8/8.) BODLÄNDER.

Friedrich Hauff, *Über einige Derivate des β-Naphtylhydrazins.* Es wurden einige neue Verbb. des β-Naphtylhydrazins in der Absicht dargestellt, zu prüfen, ob auch diese wie die meisten der bisher dargestellten Verbb. (vgl. E. FISCHER A. **232**. 236 und A. SCHLIEPER A. **236**, 174) vollständig analog mit den entsprechenden Phenylhydrazinverbb. sich verhalten, oder ob Abweichungen vorkommen, wie sie von NASTVOGEL (**88**. 1463) für das Verhalten gegen Dibrombrenztraubensäure festgestellt wurden. Dargestellt wurden: das Acetyl-β-Naphtylhydrazin, $C_{10}H_7.NH.NH.CO.CH_3$, unl. in Ä. u. k. W., ll. in A., Chlf., Bzl., schm. bei 164—165° u. reduziert FEHLING'sche Lsg. in geringer Wärme; das *Monobenzoyl-β-naphtylhydrazin*, weifse Nadeln, F. 154—155°, unl. in k. u. h. W., wl. in verd. Säuren und k. Bzl., ll. in h. A., Ä. Bzl. u. Chlf.; die Einführung einer zweiten Benzoylgruppe in diesen Körper gelang schwieriger als bei dem Phenylhydrazinderivat. Das Dibenzoyl-β-naphtylhydrazin wurde durch Erhitzen des Monoderivates mit Benzoylchlorid bis nahe zu dessem K. dargestellt; es hat F. 162—163° und fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Monoderivat. Aus Naphtylhydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat wurde das *β-Naphtylsemicarbazid*, $C_{10}H_7.NH.NH.CO.NH_2$, dargestellt, unl. in k. W., wl. in h. W., k. A., Bzl., Chlf., CS_2, w. Ä., ll. in h. A. u. Eisessig, F. 220°, reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme und giebt mit HCl ein Hydrochlorat. Die bisher genannten Körper verhalten sich den entsprechenden Phenylhydrazinverbb. analog, während aber β-Naphtylsemicarbazid mit verd. HCl im geschlossenen Rohre erhitzt das von WITT (B. **19**. 2795) beschriebene *Naphtazin* giebt, gelang es nicht, das entsprechende Phenazin aus Phenylsemicarbazid zu erhalten. Vollständig analog der Phenylverb. ist dagegen das *β-Naphtylsulfosemicarbazid*, $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH_2$, erhalten durch Erhitzung von Naphtylhydrazinchlorhydrat mit Rhodanammonium; F. 201—202°, unl. in k. u. w. W. u. Ä., wl. in k. A., Bzl., Sn, CS_2, ll. in h. Anilin u. A. Es spaltet sich beim Erhitzen mit HCl wie die Phenylverbb. in NH_3 und das *Naphtylsulfocarbazin*, $C_{10}H_7N-NH$ (mit CS), perlmutterglänzende bei 253—254° schm. Blättchen, unl. in h. u. k. W., wl. in Ä., zl. in Bzl., Chlf. u. k. A., ll. in w. A.; es reduziert weder FEHLING'sche Lsg., noch HgO; mit Chlorkalk entsteht ein violetter Nd. Das *naphtylsulfocarbazinsaure Naphtylhydrazin* entsteht wie die Phenylverbb. durch Zufügung von CS_2 zur alkohol. Lsg. des Naphtylhydrazins, hat F. 145° und ist unl. in W., CS_2 und Ä., zl. in w. A. Das *Monoäthyl-β-naphtylhydrazin*, $\frac{C_2H_5}{C_{10}H_7}>N-NH_2$, bildet ein hellgelbes Öl, unl. in k. u. h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Die Base reduziert FEHLING'sche Lsg.; bei Behandlung mit HgO entsteht Naphtyläthylamin, wodurch die asymmetrische Struktur des Monoäthyl-β-naphtylhydrazins bewiesen ist. (A. **253**. 24—35; Würzburg. Lab. von E. FISCHER 8/8.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Petit**, *Über die Verbrennungs- und Bildungswärme der Nitrile.* (An. [6.] **17**. 107—140. — C. **89**. II. 135.) ARENDT.

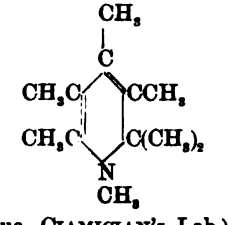
F. Anderlini, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf das Tetramethyldihydropyridin.* Vf. hat das von CIAMICIAN und ANDERLINI (**88**. 1531) erwähnte *Tetramethyldihydropyridin (Dihydroparvolin* oder *Tetramethylpiperidin)* mit *Jodmethyl* reagieren lassen (siehe auch **88**. 1531). 1 g der Base wurde in der Kälte langsam mit übersch. CH_3J versetzt und die Rk. auf dem Wasserbade beendet. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene krystall. Prod. liefs sich nicht reinigen. Es wurde daher in das Chloraurat, $C_{10}H_{17}N.HCl.AuCl_3$, verwandelt. Dies bildete gelbe Blättchen vom F. 100° und erwies sich als identisch mit dem Chloraurate des Pentamethyldihydropyridins aus N-Methylpyrrol (CIAMICIAN und ANDERLINI **89**. I. 536). Danach wäre das Prod. der Einw. von CH_3J auf Dihydroparvolin das *Jodhydrat* des *N-Methyldihydroparvolins* oder *Pentamethyldihydropyridins*. Bei der Zers. mit wss.

KOH liefert dies Jodhydrat eine Base, die mit Wasserdampf übergeht. Diese wird mit Ä. aufgenommen, der Auszug getrocknet und verdunstet, der Rückstand mit [illegible] unter Rückfluſs erwärmt und dann fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge geht bei 188—190° über. Diese wurde nochmals rektifiziert und zuletzt über BaO im Vakuum destilliert, wobei das Prod. unter 7 mm Druck bei 45—46° sd. Die Zus. dieser Base entsprach der Formel $C_{10}H_{17}N$ des Pentamethyldihydropyridins und gab auch ein obiges Chloraurat. **G. B. Negri** hat die Krystallform dieser Goldsalze näher untersucht und dabei eine völlige Übereinstimmung der beiden Prodd. festgestellt. [illegible]



Überführung des Pentamethyldihydropyridins in Pentamethylpyridin durch Einwirkung von konz. H_2S gelang nicht, indem bei 180° jene Base noch unverändert blieb und dieselbe wenig oberhalb dieser Temperatur total zers. wird. Dem Pentamethyldihydropyridin kommt (als einem N-Methyldihydroparvolin) die nebenstehende Formel zu. (RAL. [5] 5. 2. Sem. 49—54. [21/7.*] Padua. CIAMICIAN'S Laboratorium.) BORNTRÄGER.

F. Anderlini, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf das Pentamethyldihydropyridin.* Das Pentamethyldihydropyridin (s. oben) lieferte durch vorsichtiges Vermischen mit übersch. CH_3J, wobei die Rk. durch Abkühlen zu mäſsigen ist, sowie schlieſsliches Erwärmen auf dem Wasserbade und Verdampfen einen braunen, nicht erstarrenden Sirup, der sich nicht reinigen lieſs. Derselbe wurde durch Behandlung in wss. Lsg. mit AgCl in das Chlorid verwandelt und das Filtrat verdampft. Das Prod. giebt keinen Nd. mit $PtCl_4$, dagegen liefert es ein öliges Pikrat, sowie ein Chloraurat, $C_{12}H_{21}N.HCl.AuCl_3$. Letzteres bildet goldgelbe Nadeln vom F. 99,5 bis 100,5°. Als das obige rohe, sirupöse Jodid in wss. Lsg. mit übersch. KOH behandelt, das abgeschiedene Öl mit Dampf destilliert, das Destillat mit HCl gesättigt und vorsichtig zur Trockne verdampft wurde, resultierte ein zerflieſsliches, schwer krystallisierendes Chlorhydrat. Seine wss. Lsg. giebt keinen Nd. mit $PtCl_4$, dagegen liefert sie ein öliges Pikrat und wieder das obige Chloraurat (F. 99,5—100,5°). Die Identität der beiden Au-Salze ergab sich auch durch die von G. B. **Negri** ausgeführte krystallographische Unters. der beiden Präparate.



Aus den vorstehenden Unterss. folgert Vf., daſs bei der Einwirkung von CH_3J auf Pentamethyldihydropyridin das *Jodhydrat* eines *Heptamethyldihydropyridins* entstehe. Letzteres würde die nebenstehende Formel haben. (RAL. [4.] **5**. 2. Sem. 54—58. [21/7.] Padua. CIAMICIAN'S Lab.) BORNTRÄGER.

G. Pellizzari, *Alloxan und Pyrazolbasen.* (Gz. **19**. 397—418. 24/7. — C. 89. II. 329.) BORNTRÄGER.

R. H. Chittenden und **Wyckoff-Cumins**, *Natur und Zusammensetzung des Myosins.* Vff. haben aus Ochsen-, Kalb- und Schaffleisch mittels 5—10%iger Salmiaklsg. Myosin extrahiert, durch reichlichen Wasserzusatz ausgefällt und durch A. etc. gereinigt. Die Zus. des aschefreien Myosins ergab sich in sehr gleichmäſsigen Analysen zu C 52,82, H 7,11, N 16,77, S 1,27. Beim Dialysieren des in Salzlsg. gelösten Myosins schied letzteres sich in Form eines Koagulums aus, das sich allmählich etwas zusammenzog, eine schon von HALLIBURTON beobachtete und als Rekoagulation bezeichnete Erscheinung. Die Koagulation des Myosins beim Erwärmen schwankte je nach der Natur des Lösungsmittels. Lsgg. in 5%igem Salmiak trübten sich bei 40—45°, solche in 5%igem NaCl erst bei 51—57°, flockiger Nd. entstand bei

44—48°, bez. 57—62°. Die vom Nd. getrennten Filtrate gaben selbst bei 75° keine weitere Koagulation. Myosin aus dem Fleische von Kaninchen und vom Heilbutt zeigte sowohl in Salmiak- als in NaCl-Lsg. eine niedere Koagulationstemperatur als Myosin anderen Ursprungs. Dem von HALLIBURTON angegebenen, bei 47° flockig gerinnenden Eiweifskörper sind die Vff. in ihren Myosinpräparaten nicht begegnet. (Cm. 1889. 645. 31/8.) SACHSSE.

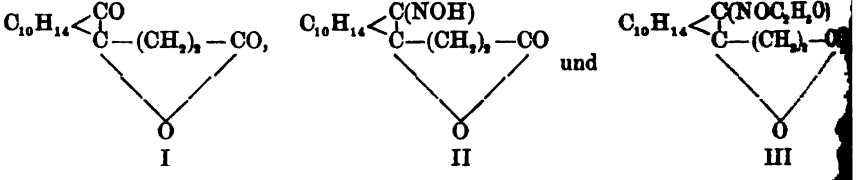
E. Wrampelmeyer, *Existiert Avenin, ein dem Hafer eigentümliches Alkaloid?* Nach einer von SANSON 1883 veröffentlichten Arbeit enthält der Hafer ein eigentümliches Alkaloid, welchem jener seine eigenartige anregende Wirkung auf die Zellen der motorischen Nerven des Pferdes verdankt. Dasselbe soll in A. ll. sein, und Vf. hat daher versucht, es mit diesem Lösungsmittel aus Hafer auszuziehen. Der Erfolg war ein negativer, und die Existenz des Avenins mufs daher angezweifelt werden. (LVSt. **36**. 299—301. 5/9.) SACHSSE.

Edouard Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen**, *Über Öl- und Gummiharzausscheidungen aus Araucarien.* Die Araucarien machen unter den Coniferen insofern eine Ausnahme, als ihre Ausscheidungen neben Öl auch Gummi (Arabin) enthalten. Vff. machen einige Angaben über die Entstehung der Harze, die Zus. bei verschiedenen Arten von Araucaria u. die optischen Eigenschaften der darin enthaltenen flüchtigen Prodd. (Cr. **109**. 382—85. [26/8.*].) SACHSSE.

F. W. Semmler, *Über einen Kohlenwasserstoff im ätherischen Öle von Carlina acaulis.* Die Wurzel dieser Pflanze enthält ein äther. Öl, welches von SCHIMMEL u. Co. dargestellt und dem Vf. zur Unters. überlassen wurde. Das Rohöl besitzt eine dunkelrotbraune Farbe und zeigt den charakteristischen „narkotischen" Geruch der Wurzel. $D^{21.9}$. 1,0286. Bei der Destillation gehen zwischen 265—300° ca. 50% über, der Rest verharzt. Das Öl ist N- und S-frei. Durchschnittliche Zus. des Rohöls 84,89% C, 6,75 H, 7,36 O, wonach der Hauptbestandteil des Öls wahrscheinlich ein Benzolabkömmling ist. Halogene werden von dem Rohöl lebhaft unter Wärmeentwickelung aufgenommen, erst allmählich tritt Substitution ein. Ebenso wird Halogenwasserstoff aufgenommen. Na bewirkt Gasentwickelung, und es entsteht eine rote Na-Verb. Konz. Salpetersäure wirkt lebhaft oxydierend und zugleich eine Nitroverb. bildend. Konz. Schwefelsäure bildet Sulfonsäuren. Fraktionierte Destillation unter niedrigem Drucke führte zu keinen reinen Prodd., die ersten Fraktionen enthielten offenbar ein KW.-stoff, den man am besten auf folgende Weise abtrennt. Läfst man im Vakuum Na auf das bei 150° und 22 mm übergehende Destillat einwirken, so findet anfangs eine äufserst lebhafte Gasentwickelung statt. Unterstützt man dieselbe durch Erwärmen auf 130°, bis keine Gasblase mehr entweicht, u. destilliert nunmehr schnell ab, so geht sämtliches Öl bei 20 mm von 139—141° farblos über. Diese Methode, ein Rohöl oder eine Fraktion desselben mit Na im Vakuum zu behandeln, ist ein ganz vorzügliches Trennungsmittel, was Vf. schon in vielen Fällen benutzt hat. Das übergangene Öl besafs eine auf einen Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_n$ passende Zus., welcher in die Terpenreihe gehört und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Sesquiterpen ist. Sein $D^{23.8}$. ist 0,8733. Dieser KW.-stoff ist im Rohöl zu 12% enthalten. Den Hauptbestandteil desselben bildet ein unter 21 mm bei ca. 169—171° sd. spezifisch schweres Öl. Auch ist in demselben ein in einer Kältemischung in weifsen Blättchen krystallisierender Körper in geringer Menge vorhanden. (ChZ. **13**. 1158. 4/9.) SACHSSE.

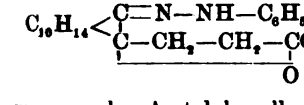
P. Gucci, *Untersuchungen über das Santoninoxim und seine Derivate.* Vf. hat das Santoninoxim, $C_{15}H_{19}NO_3$ (CANNIZZARO, B. **18**. 2746), untersucht und Derivate desselben dargestellt. Für die Darst. der Verb. wurde es als am zweckmäfsigsten befunden, 5 Tle. Santonin mit 4 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 50 Tln. A. von 90% unter Zusatz von 3—4 Tln. $CaCO_3$ für 6—7 Stunden zu kochen und das Filtrat mit 4—5 Vol. nahezu sd. W.s zu versetzen, worauf sich das Oxim in weifsen Nädel-

chen ausscheidet. Diese werden rasch abfiltriert. Die Verb. (F. 216—217°) ist
in k. W., swl. in sd. W. Von letzterem wird es nicht zers. Das Oxim ist
unl. in k. Alkalien und unzers. l. in h. wss. oder alkoh. Alkalien, aus welchen
es durch Säuren wieder gefällt wird. Alkalien zers. das Oxim selbst nicht
längerem Kochen. Während verd. H_2SO_4 und Essigsäure oder konz. HCl und
das Oximin der Siedehitze nicht zers., spaltet sehr verd. HCl (1 Tl. konz. HCl
50 Tle. W.) schon bei Wasserbadwärme innerhalb einer $^1/_4$ Stunde das Santonin
Die Zers. verläuft völlig glatt. Zur Darst. des *Acetylderivates*, $C_{17}H_{21}NO_4$, des Ox
wird am besten letzteres in 5 oder 6 Tle. Acetanhydrid eingetragen, welches
auf 50—60° erhitzt worden ist. Sodann erhitzt man auf dem Wasserbade und
später unter Umrühren erkalten, wobei sich das Acetylderivat in kleinen Nädelch
abscheidet. Dies wird mit k. Ä. gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. B
Kochen mit Barytwasser liefert es wieder das Oxim. Das Acetylderivat wird sch
bei 70° rosa, bei 100° braun u. bei 201—203° unter Gasentwickelung zers. Es ist
der Kälte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln swl. Auch Acetylchlorid erzeugt
dem Oxim jenes Acetylderivat. Das Santoninoxim ist optisch aktiv, und zwar d
es links. Für Lsgg. von circa 2,33 g Oxim in Eisessig zu 100 ccm ergab
$[\alpha]_D$ = — 80,83° und = — 82,47°, je nachdem das aus dem Acetylderivat wieder
geschiedene oder nicht ganz reines Oxim angewandt wurde. Die Bestimmung
Molekulargewichts nach RAOULT führte zur Formel $C_{15}H_{19}NO_3$ für das Oxim. S
man für das Santonin die Formel (I.), so lassen sich für das Oxim (II.) und d
Acetylderivat (III.) die folgenden Formeln aufstellen:



Durch Behandlung des Santoninoxims mit Reduktionsmitteln konnte eine N-
tige Verbb. nicht erhalten werden, und zwar weder in alkal., noch in saurer L
Bei der Reduktion des Oxims in essigsaurer Lsg. mit Natriumamalgam ergaben
greifbare Prodd. Am besten l. man 20 g Oxim in $2^1/_2$ l 50%iger Essigsäure
60—70°, kühlt auf 35—40° ab, fügt 4 kg 5%ig. Na-Amalgams portionsweise hin
so dafs die Temperatur 50° nicht übersteigt, setzt alsdann 1 l k. W. hinzu und
hitzt auf dem Wasserbade. Hierbei scheiden sich Blättchen und dann Nädelch
aus. Der Nd. wurde wiederholt aus 90%ig. A. umkrystallisiert, wobei sich zu
Nadeln oder grofse Blätter vom F. 152—153° und dann undurchsichtige Krystallch
vom F. 167,5—168,5° abschieden. Wird obige wss. Lsg. nach dem Erscheinen d
Blättchen noch längere Zeit weiter erhitzt, so resultiert vorwiegend das Prod. v
F. 168°, während bei sofortiger Unterbrechung des Erhitzens vorwiegend die Ver
vom F. 152—153° sich ergiebt. In der That läfst sich dann auch die letztere dur
Erhitzen mit verd. Essigsäure auf 100° in das erstere verwandeln, nicht aber dur
Erhitzen mit Eisessig. Acetanhydrid l. die beiden Körper unverändert auf. Alkalien
führen bei längerem Erhitzen ebenfalls die Verb. vom F. 152—153° in diejenige v
F. 168° über. Beiden Körpern kommt die Formel $C_{15}H_{19}O_3$ zu. Derjenige v
F. 152—153° ist rechts-, der andere linksdrehend. Für Lsgg. von 2,3, resp. 2,1 g
derselben in Bzl. (Vol. der Lsg. = 100 ccm) ergab sich $[\alpha]_D$ = + 30,75, resp.
— 73,73° Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzollsg. nach RAOULT's
Methode führte für beide zur einfachen Formel $C_{15}H_{19}O_3$. Die gleichen beiden Prodd.
hat GRASSI-CRISTALDI (s. das folg. Ref.) durch Reduktion von Santoninphenylhydra-
zin erhalten. (Gz. **19**. 367—81. 30/6. Rom. Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

G. Grassi-Cristaldi, *Über das Santoninphenylhydrazin und seine Reduktionsprodukte, das Hyposantonin und Isohyposantonin.* Zur Darst. des Hydrazides (Grassi-Cristaldi **87**. 1163) wird am besten in folgender Weise verfahren: Man l. 10 g Santonin in 100 ccm Essigsäure vom D. 1,06 und giebt 10 g Phenylhydrazin hinzu, worauf sich das Hydrazid rasch abscheidet, namentlich nach kurzem Kochen. Der mit A. gewaschene Nd. wird in verd. HCl oder H_2SO_4 gel., durch Alkali wieder gefällt und wiederholt aus A. umkrystallisiert. Das reine Hydrazid bildet strohgelbe Nädelchen vom F. 220—221° (Zers.). Auch bei 100° zers. sich die Verb. nach einiger Zeit. Sie ist in der Kälte fast in allen Lösungsmitteln unl., dagegen l. in h. A., Bzl. und Eisessig, wl. in Ä. Die Zus. ist $C_{14}H_{18}O_2=C=N-NH-C_6H_5$. Der Körper ist rechtsdrehend. In einer Lsg. von 1 g Substanz in Bzl. (Vol. der Lsg. = 100 ccm) ergab sich $[\alpha]_D = +152{,}42°$. Das nach Raoult's Methode in Benzolsg. bestimmte Molekulargewicht entsprach der obigen einfachen Formel. Das Hydrazid l. sich unverändert in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Es ist ferner sll. in k. konz. H_2SO_4 und HCl, aus welcher letzteren Lsg. sich bald das *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{24}O_2N_2.HCl$, als mennigroter Nd. abscheidet. Dies Salz wird auch durch HCl-Gas aus der äth. Lsg. des Hydrazids ausgefällt. Es wird an der Luft gelb und zers. sich in Berührung mit A. sofort in Säure und Base. Aus seiner salzsauren Lsg. fällt $PtCl_4$ das *Chlorplatinat*, $(C_{21}H_{24}O_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$, als hellgelben, amorphen Nd. Dem Santoninphenylhydrazin legt Vf. die Formel bei:



Eine Zers. der Verb. in Santonin und Phenylhydrazin war durch Einw. verd. oder konz. Säuren seither nicht zu erreichen. In der essigsauren Mutterlauge von der Darst. der Verb. war nur das Acetylphenylhydrazin von Fischer (F. 128,5°) enthalten.

Einw. des nascierenden Wasserstoffes auf das Hydrazid: *Hyposantonin.*

10 g Hydrazid wurden in 1500 ccm h. 80%igem A. gel., die Lsg. mit 50%iger Essigsäure angesäuert und nun bei nicht über 50° mit Natriumamalgam reduziert, und zwar bis die anfangs weinrote Lsg. gelb geworden ist. Sodann verjagt man im Vakuum ca. $^2/_3$ des A., reduziert von neuem, verjagt die Hauptmenge des noch vorhandenen A., gießt in viel W., zieht die vom Nd. getrennte Fl. mit Ä. aus und erhitzt sie sodann. Hierbei scheidet sich die von Gucci (s. das vorst. Ref.) aus Santoninoxim erhaltene Verb. $C_{15}H_{16}O_2$ vom F. 152—153° aus. Dieselbe sublimiert unzersetzt, ist unl. in W., sll. in konz. Bzl. und h. A., Ä. und Essigsäure. Vf. nennt diesen Körper (F. 152—153°) *Hyposantonin.* Er gab in Benzollsg. (2,4 g in 100 ccm.) $[\alpha]_D = +30{,}06°$. Aus Bzl.- oder Ätherlsg. resultierte er bei langsamem Verdunsten in schönen Krystallen. Diese waren nach **L. Bucca** trimetrisch. a : b : c war = 0,71799 : 1 : 1,35968. Die Fundamentalwinkel waren (001) : (011) = 53° 40′ und (001) : (111) = 66° 47′. Der bei Darst. des Hyposantonins erhaltene Ätherauszug der essigsauren Lsg. gab durch Verdunsten und Destillieren des Rückstandes mit Sodalsg. im Dampfstrome, wobei Anilin übergeht, ein auf der Fl. schwimmendes Harz. Das Filtrat wurde mit Ä. erschöpft, dieses Extrakt verdampft, der Rückstand mit wenig W. gekocht und das Filtrat erkalten lassen, worauf sich eine Verb. $C_{15}H_{24}O_3$ vom F. 152—153° in Blättchen ausscheidet, die aus W. umkrystallisiert werden können, unzersetzt sublimieren, wl. sind in k. W., ll. in h. W., sll. in k. Ä., A., Bzl. und Essigsäure. Das nach Raoult's Methode in Benzollsg. bestimmte Molekulargewicht entsprach der einfachen Formel $C_{15}H_{24}O_3$. Die Verb. ist rechtsdrehend, und zwar gab sie in Benzollsg. (2,3 g in 100 ccm) $[\alpha]_D = +34{,}64°$. Das Hyposantonin ist unl. in k. Alkalien, l. in h. Alkalien. Eine charakteristische Rk. desselben ist die Folgende. Wenn ein Kryställchen der Verb. mit einer Mischung gleicher Volume konz. H_2SO_4 und stark verd. Fe_2Cl_6-Lsg. erhitzt wird, so löst es sich auf, und darauf wird die Lsg. zuerst pfirsichrot und später malachitgrün. Um das Hyposantonin

rein zu gewinnen, löst man das Hydrazid (20 g) in A. (400 ccm), fügt allmählich konc. H_2SO_4 (40—50 ccm) und dann Zinkstaub hinzu, bis die Lsg. gelblich geworden ist, was nach 24 Stunden erreicht ist. Sodann gießt man das Filtrat in viel W., neutralisiert mit Soda, filtriert einen gelben Nd. ab, zieht das Filtrat 2—3 mal mit Ä. aus, säuert es sodann leicht an und erhitzt, wobei das Hyposantonin ausfällt. Ist dagegen die Lsg. beim Erhitzen stark sauer, so fällt statt des Hyposantonins (F. 152—153°) sein Isomeres (siehe auch Gucci, loc. cit.) vom F. 168,5° aus, welches Vf. Isohyposantonin nennt. Der oben erwähnte gelbe Nd., welcher durch W. und Soda gefällt worden war, gab durch Ausziehen mit einem Gemisch von A. und Ä., Verdunsten der Lsg., Entfernen eines niederfallenden Harzes und weiteres Verdunsten weiße, am Lichte gelb werdende Krystalle von F. ca. 235° (unzers.), l. in k. A., h. Ä., unl. in Alkalien und Säuren. Das *Isohyposantonin*, $C_{15}H_{18}O_2$ (F. 168,5°), wird durch Erhitzen des Hyposantonins mit überschüssiger H_2SO_4 oder durch Ansäuern einer Lsg. des letzteren in h. freien oder kohlensauren Alkalien mit HCl oder H_2SO_4 erhalten. Man l. Hyposantonin in h., kaltgesättigtem Barytwasser und säuert mit verd. HCl an, worauf das Isohyposantonin ausfällt. Dies ist in Bzl. und A. weniger l. als das Hyposantonin, dagegen etwas leichter l. in sd. W. Beim Verdunsten der beiden ersteren Lsgg. resultierten schöne Krystalle, die nach **L. Bucca** trimetrisch waren. An Krystallen aus Bzl. wurden die Fundamentalwinkel gemessen: $(110):(1\bar{1}0) = 53°\,23'\,50''$ und $(101):(011) = 77°\,28'\,38''$. Die Verb. ist linksdrehend. Eine Lsg. in Bzl. (2 g in 100 ccm) ergab $[\alpha]_D = -70{,}31°$. Die Verb. ist l. in h. freien und kohlensauren Alkalien. (Gz. **19**. 382—95. 30/6. Rom. Chem.-Inst.) Bornträger.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Lindet, *Einwirkung der Kohlensäure auf die Gärungsprodukte.* Verf. hat schon vor längerer Zeit über diesen Gegenstand indes nur mit negativem Erfolge gearbeitet. Ein von anderer Seite darüber entstandener Streit (vgl. **87**. 411; **89**. I. 683; **89**. II. 457) gab ihm Veranlassung, auf den Gegenstand zurückzukommen. Seine Verss. zeigen, daß bei einem Überdrucke von 0,2—60 cm die CO_2 auf den Gang der Gärung keinen Einfluß hat. (BPar. [3.] **2**. 195—96. 20/8.) Sachsse.

Theodor Omeis, *Studien über die Entwickelung der Frucht der Heidelbeere (Vaccinium Myrtillus), sowie die Produkte der Gärung des Heidelbeersaftes.* Heidelbeeren in den verschiedenen Reifestadien hatten folgende Zus.:

	I 9/6. Beeren nach kurzem Regen (noch grün)	II 25/6. Nach trockenem Wetter Übergang in Rot	II 25/6. Nach trockenem Wetter Rot	III 7/7. Rot Übergang in Blau	IV 12/7. Vollkomm. reif
	%	%	%	%	%
Wasser	82,55	76,874	—	79,47	83,5
Trockensubstanz	17,45	23,126	—	20,53	16,5
Acidität (Äpfelsäure)	0,65	1,62	1,82	1,58	1,07
Invertzucker	0,02	0,42	1,9	1,9	5,06
Rohrzucker	0,17	0,74	—	—	—
Asche	0,72	0,74	0,52	0,54	0,38

Ein von der Firma Vollrath & Co. in Nürnberg hergestellter Heidelbeersaft enthielt:

Extrakt	9,90%	Zucker	4,39%	D. 1,029
Asche	0,22 „	Gesamtsäure	1,15 „	
		(als freie Äpfelsäure angenommen).		

Mit diesem Safte wurden ohne Zucker u. Hefezusatz (I der nachstehenden Tabelle), mit 10% Zuckerzusatz u. 60 g per 2 l Hefe (II), sowie mit 25% Zuckerzusatz und Hefezugabe (60 g per 2 l) (III) Vergärungsverss. angestellt, die folgendes ergaben:

Temperatur der Gärung	Zeitdauer der Gärung	D.	Extr. %	Asche %	Gesamts. %	Glycer. %	A. Gw.%	Zucker %	Essigs. %
—	—	1,029	9,33	0,22	1,15	—	—	4,39	—
		I. Vergärungsversuch.							
Bei gewöhnl. Temperatur	12 täg. Dauer	1,0082	3,38	0,258	1,36	0,35	2,3	0,21	—
	16 täg. Dauer	—	3,37	0,26	1,976	0,34	2,2	0,23	—
		II. Vergärungsversuch.							
Bei gewöhnl. Temperatur	12täg. Dauer	1,00148	3,62	0,29	1,04	0,766	7,73	0,04	0,048
	16täg. Dauer	1,0017	3,62	0,29	1,05	0,76	7,73	0,04	0,054
25° C.	nach 12 Tag.	1,0015	3,5	0,29	1,04	0,73	7,53	0,056	0,052
	nach 16 Tag.	1,0015	3,5	0,29	1,02	0,67	7,42	0,08	0,06
35° C.	nach 16 Tag.	1,00215	3,5	0,29	1,02	0,63	6,86	0,04	0,05
		III. Vergärungsversuch.							
Bei gewöhnl. Temperatur	12täg Dauer	1,0185	9,34	0,34	1,058	0,88	10,7	4,48	
	16täg. „	1,0100	7,2	0,346	1,055	1,00	12,08	2,2	
25° C.	12täg. „	1,013	7,80	0,35	1,03	0,95	11,38	2,86	
	16täg. „	1,012	7,8	0,36	1,049	0,937	11,66	2,51	

(Mitt. pharm. Inst. Erlangen. II. Heft. 272—79.) PROSKAUER.

G. Marpmann, *Über die antiseptische Wirkung flüchtiger Stoffe bei höherer Temperatur.* Heiſse Luft von 70—80°, welche durch eine Alantollsg. von 5 Alantolessenz in 100 W. getrieben wird, besitzt für pathogene Bakterien bei 2 Minuten langer Dauer desinfizierende Wirk., besonders wenn die Spaltpilze nicht in Fll. suspendiert sind. Darauf hat Vf. einen Apparat gegründet, der für therapeutische Zwecke benutzt werden soll. (PCH. **30**. 487—90. 15/8. Gr.-Neuhusen.) PROSKAUER.

P. G. Unna, *Flora dermatologica* (**89**. II. 261). In dieser Fortsetzung bearbeitet P. TOMMASOLI die Bacillen, Kokken und Hefeformen. Es sind dieses der Bac. liquef. fluoresc. minutissimus, Bac. aureus, spiniferus, albicans pateriformis, avatus minutiss., Ascobac. citreus; Diplococcus citreus liquef., Diplococc. liquef. tardus, Diplococc. albicans tardus; Saccharomyc. fulvus, albus villosus, reticulosus und multiformis. (MDr. **9**. 49—61. Hamburg. Dermatol. Lab. von UNNA.) PROSKAUER.

L. de Blasi und **G. Russo Travoli,** *Untersuchungen über das Reduktionsvermögen der Mikroorganismen.* Die Vff. haben in der Luft und im Boden des Kirchhofes, sowie auch an einigen Stellen des Bodens der Stadt Palermo 27 verschiedene Spezies von Mikroorganismen aufgefunden, von denen nur 16 identifiziert wurden, nämlich die *Bacillen:* mycoides, subtilis, violaceus und luteus, sowie die *Mikrokokken:* roseus, flavus liquefaciens, flavus desidens, aurantiacus, candicans, cinnabarius, diffluens und cereus, ferner die *Sarcine:* lutea und liquefaciens, sowie der *Streptococcus* liquefaciens. Von jenen 27 Spezies verflüssigten einige die Gelatine, andere nicht oder sehr schwer. Um die Wirkung der verschiedenen, obigen Keime auf Gelatine zu studieren, wurde nur auf die gebildeten Mengen NH_3, HNO_3 u. HNO_2 Rücksicht genommen. Die verwendete Nährgelatine wurde dargestellt aus 1000 ccm W., 500 g zerhacktem Fleisch, 80 g Gelatine, 10 g Pepton und 5 g Kochsalz. Das Gemisch wurde mit Soda schwach alk. gemacht. Zuerst trat die *Salpetersäure* auf, zuweilen gleichzeitig mit der *salpetrigen Säure*, und zwar 1—3 Tage nach der Einsaat. Später nahm die Menge der HNO_3 ab und diejenige der HNO_2 zu, welche letztere meistens nach 6—8 Tagen das Maximum erreichte und nach 25—30 Tagen

verschwunden war. Das *Ammoniak* trat nach 8—10 Tagen auf und nahm allmählich zu. Bei den verflüssigten Kolonien waren die Rkk. klarer als bei den anderen. Das NH_3 wurde nach mehr als 4 Monaten aufgefunden, und zwar ohne die Ggw. von HNO_2 oder HNO_3. Auch nach sehr starker Verdünnung der Fl. mit W. wurde in 3 Monaten aus dem NH_3 keine HNO_2 oder HNO_3 gebildet, auch nicht beim Einleiten von sterilisierter Luft. (Gz. **19**. 440—48. 24/7. [Dez. 1888.] Palermo. Bakteriologisches Inst.) BORNTRÄGER.

T. Leone, *Bemerkungen über die Abhandlung von* **L. de Blasi** *und* **G. Russo Travoli**: *Untersuchungen über das Reduktionsvermögen der Mikroorganismen* (vorst. Ref.). Vf. macht vor allem darauf aufmerksam, daſs, wie schon PETRI (**89**. I. 690) hervorgehoben, die *Nährgelatine Salpetersäure* enthält. Auſserdem bemerkt LEONE, daſs das von DE BLASI und RUSSO TRAVOLI verwendete Reagens auf HNO_2 (Diphenylamin und H_2SO_4) auch ein Reagens auf HNO_3 ist, und zwar ein empfindlicheres für diese als für jene. Auch die Schluſsfolgerung jener Vff. bekämpft LEONE, daſs die Oxydation des NH_3 kein biologischer, sondern nur ein chem. Prozeſs sei, bei dem die Bakterien nichts zu thun haben, sowie ferner die Angabe derselben, daſs sie stets nur Reduktion der Nitrate und niemals Oxydation des NH_3 beobachtet hätten. Damit die Oxydation des NH_3 zu stande komme, ist Folgendes nötig:

1. Daſs die Keime auch auf Kosten der Ammoniakverbb. leben können, welche sich im ersten Stadium bilden.

2. Daſs im Medium, worin die Keime leben, die Bildung der NH_4-Verbb. aufgehört habe, und daſs daher die N-haltigen, zers., organischen Substanzen erschöpft und von N-haltigen Stoffen nur noch die NH_4 assimilierbaren Salze vorhanden seien, welche sich im ersten Stadium bilden. (Gz. **19**. 504—8. 1/8. (Juli.) Palermo.) BORNTR.

Paltauf und **Heider**, *Der Bacillus maïdis (Cuboni) und seine Beziehungen zur Pellagra.* Vff. berichten über die Resultate der bakteriologischen Unters., welche sie in den letzten Jahren im österreichischen Friaul in offiziellem Auftrage zur Erforschung des Wesens der Pellagra angestellt haben. Bekanntlich war von CUBONI ein Bacillus maïdis beschrieben, welcher im verdorbenen Mais vorkommt und sich auch regelmäſsig in den Fäces der Pellagrösen vorfinden sollte. Vff. können auf Grund ihrer Unters. das regelmäſsige Vorkommen des genannten Bacillus bei den Pellagrösen nicht bestätigen. Der Bacillus maïdis gehört zu den weit verbreiteten Kartoffelbacillen. Er ist, wie sich aus einer eingehenden Prüfung seiner biologischen Eigenschaften ergab, imstande, im Maismehl eine toxische, bei Mäusen narkotisch und lähmend wirkende Substanz zu erzeugen. Die Vff. kommen demnach zu dem Schlusse, daſs die Pellagra keine mykotisch-parasitäre Krankheit (auch keine intestinale Mykose im Sinne CUBONI's) ist, sondern eine chronische Intoxikationskrankheit, welche durch Prodd. des verdorbenen Mais verursacht wird. (Cm. 1889. 647. 31/8.) SACHSSE.

Kitasato, *Über den Tetanuserreger.* Vf. beschreibt die Isolierung der Tetanusbacillen aus dem Wundeiter eines an Tetanus gestorbenen Soldaten. Die Tetanusbacillen sind obligate Anaëroben, sie gedeihen nur unter Luftabschluſs, auch in einer Wasserstoffatmosphäre, aber nicht unter Kohlensäure. Sie wachsen im gewöhnlichen peptonhaltigen, schwach alkal. Agar-Agar u. in Nährgelatine, verflüssigen letztere allmählich unter Gasbildung und gedeihen besonders gut, wenn der Nährboden 1,5 bis 2% Traubenzucker enthält. Auch Bouillon (unter Durchleiten von Wasserstoff) ist für sie ein guter Nährboden. Die Kulturen besitzen einen widerlichen Geruch und verlieren bei der Fortzüchtung nicht ihre Virulenz. Die günstigsten Temperaturen für ihr Gedeihen sind 36—38°, unter 16° wachsen die Bacillen nicht mehr. Ihre Sporen sind rund, dicker als der Bacillenfaden und sitzen an einem Ende des Bacillus, so daſs derselbe im sporenhaltigen Zustande ein borstenförmiges Aussehen erhält. Sie sind gegen Hitze ziemlich widerstandsfähig, ertragen im feuchten Zustande

eine Temperatur von 80° eine Stunde lang, gehen aber nach 5 Minuten im Dampfapparate zu Grunde. Sporenhaltige Seidenfäden 10 Stdn. lang in 5%ige Carbolsäure eingetaucht, wirken noch virulent, erst nach 15 Stdn. waren die Sporen getötet; in 5%ig. Carbolsäure mit 0,5% Salzsäure sind dieselben erst nach 5 Stdn. tot. Ebenso verlieren sie ihre Virulenz, wenn sie über 30 Minuten lang in 1‰ $HgCl_2$ mit 0,5% HCl, oder über 3 Stdn. lang in 1‰ $HgCl_2$-Lsg. gelegt werden. Sporenhaltige Kulturen, welche man an Seidenfäden angetrocknet und dann einige Tage lang im Exsikkator über konz. H_2SO_4, später an der Luft aufbewahrt hatte, waren noch nach Monaten virulent, und ebenso verhielten sich Sporen, welche mit sterilisierter Erde gemischt worden waren. Die Tetanusbacillen besitzen eine schwache, aber deutliche Eigenbewegung. Um einen sicheren Impferfolg zu erzielen, bedarf es nicht der Beihilfe von Fremdkörpern, wie Watte, Holzsplittern etc., wie es früher bei der Verimpfung von Mischkulturen nötig war. Es scheint, als ob die Bacillen im Tierkörper wieder sehr schnell verschwinden, nachdem sie in Reinkultur verimpft wurden, trotzdem veranlassen sie ganz typischen Tetanus bei den Versuchstieren. (DMW. 1889. Sep.-Abdr. XVIII. Kongr. der Deutsch. Ges. f. Chirurgie. Berlin.) PROSKAUER.

Buchner, *Über die bakterientötende Wirkung des zellenfreien Blutserums.* Tierblut im defibrinierten Zustande zeigt bakterientötende Eigenschaften. Kaninchen- und Hundeblut zeigen diese Eigenschaften in ziemlich gleichem Grade. Sehr verschieden dagegen ist die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Bakterienarten. Während dieselbe am geringsten ist beim Typhusbacillus, Cholerabacillus, B. coli commune und Bacillus foetidus, erweisen sich Bacillus pyocyaneus und ein typhusähnlicher Darmbewohner als schwieriger zu vernichten. Milzbrand und Schweinerotlauf nehmen eine mittlere Stellung ein. Die bakterientötende Fähigkeit des Blutes blieb bei Abkühlung desselben und bei längerer Aufbewahrung erhalten, wurde jedoch durch Erwärmung bis auf 55° vernichtet.

Weiterhin hat nun Vf. die einzelnen Bestandteile des zellenfreien Blutserums auf die bakterientötenden Eigenschaften geprüft. Es zeigte sich, daſs bei solchen Versuchen ein Widerstreit zwischen den ernährenden und den tötenden Eigenschaften des Mediums stattfindet. So konnte bei dem zellenfreien Serum des Kaninchen- und Hundeblutes die sonst stets nachweisliche keimtötende Wirkung durch Peptonzusatz völlig zum Verschwinden gebracht werden. Auch für die Thatsache, daſs gefrorenes und wieder aufgetautes Gesamtblut seine bakterientötende Wirkung einbüſst, dürften die durch Vernichtung der roten Blutkörperchen hergestellten, besser nährenden Eigenschaften herbeigezogen werden. Zellenfreies Serum verliert durch Gefrieren seine Wirkung nicht. Welchem Bestandteile des Blutes die bakterientötenden Eigenschaften zugeschrieben müssen, ist noch nicht klar. Durch Neutralisierung des Serums bis zur spurenweise sauren Rk. wurden sie nicht vernichtet, ebensowenig durch Verdünnung mit dem 4fachen Gewichte W. Wenn nach wiederholtem Gefrieren und Auftauen eine Schichtung des Serums eintritt, so erscheint die Wirkung vorwiegend an die untersten Schichten gebunden, vielleicht als eine Eigenschaft der dort sich lagernden Eiweiſsstoffe des Serums. Jedenfalls bleibt die Wirkung als eine Funktion des lebenden Blutserums aufzufassen. An Rinder- und Pferdeblutserum vermochte Vf. ähnliche Eigenschaften nicht nachzuweisen. (Cm. 1889. 602. 10/8.)
SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Klein, *Calciumjodat als Desinficiens.* Dasselbe wurde in dieser Eigenschaft von WEAVER zur Kenntnis des Verf. gebracht, und einige Versuche desselben ergaben, daſs es trotz seiner gänzlichen Unschädlichkeit für Menschen ganz beträchtliche desinfizierende Eigenschaften besitzt, die es über Kaliumpermanganat, Phenylpropionsäure

und Phenylessigsäure stellen, die jedoch geringer sind als die des Sublimats. (PNo. 44. 166. 19/7.) SACHSSE.

Oestreicher, *Zur Anwendung des Hydracetins.* Vor der innerlichen Darreichung des Acetylphenylhydrazins (= Pyrodin. Hydracetin) ist gelegentlich (89. I. 819) gewarnt worden; weit günstiger soll dasselbe aber bei äußerer Applikation wirken. Vf. hat das Mittel bei sechs Patienten gegen Psoriasis zunächst in einer 4%ig., alsdann 20%ig. Lanolinsalbe versucht. Auch hierbei konnten Vergiftungserscheinungen beobachtet werden (Müdigkeit, Schwäche, Blässe des Gesichtes). Diese Erscheinungen können nicht überraschen, seitdem man weiß, daß das Phenylhydrazin selbst eine äußerst giftige Substanz ist und Exantheme beim Hantieren hervorruft. Das Hydracetin wird auch häufig mit Hydrastin verwechselt. (PZtg. 34. 451. 24/7.) PROSKAUER.

St. Personali, *Das Methylal, seine physiologische und therapeutische Wirkung.* Vf. hatte zuerst die pharmakologische Wirkung des *Methylals* studiert (97. 192). Später haben andere über dasselbe Thema gearbeitet und die Resultate des Vf.'s bestätigt. Wieder andere haben das Methylal in der praktischen Medizin angewendet. Vf. hat nunmehr alles zusammengestellt, was ihm über diese Frage und über das Methylal selbst bekannt geworden ist.

Physiologische Wirkung.

Bei subkutaner Injektion von Methylal treten heftige Schmerzen auf. Manchmal erfolgt Synkops, und es erscheinen in der Folge Geschwüre. Dosen von 0,25—0,50 g Methylal pro 1 kg Körpergewicht rufen schwachen Speichelfluß und später Schlaf hervor. Das Tier bleibt empfindlich gegen Reizungen. Die Reflexe sind langsam. Erreicht die Dose 0,5 g pro 1 kg lebendes Gewicht, so wird der Schlaf tiefer und das Tier weniger empfindlich gegen Reizungen. Nach dem Erwachen zeigen sich keinerlei Störungen. Bei Eingabe von 0,5—1,2 g Methylal pro 1 kg Körpergewicht wird der Schlaf unbesiegbar und tritt plötzlich ein. Reizungen erzeugen kaum mehr eine Reaktion. Alsdann ist die Pupille etwas erweitert. Es ergeben sich ferner Speichelfluß und Erhebung des Pulses. Nach einigen Stunden verschwinden letztere Erscheinungen, während der Schlaf fortdauert, und die Körpertemperatur erniedrigt ist. Dosen von über 2 g Methylal pro 1 kg Körpergewicht rufen zwei scharf unterschiedene Vergiftungsphasen hervor. Bei der ersten zeigen sich: Schläfrigkeit, paralytische Erscheinungen, namentlich am Hinterkörper, übergroße Reizbarkeit der Muskeln und bisweilen konvulsive Zuckungen, allgemeine Empfindlichkeit, erweiterte Pupillen, Temperaturerniedrigung, schwache Beschleunigung des Pulses, beschleunigte und schwere Atmung, Aufsträuben der Haare. Zwei oder drei Stunden nach Beginn des Vers. tritt die zweite Phase ein, bei welcher alle jene Erscheinungen vermindert sind. Es besteht nur ein Schlaf mit den gewöhnlichen Symptomen. Beim Aufwachen wird Urin gelassen, das Tier ist niedergeschlagen, ohne Appetit, und es hat mehrere Tage nötig, um wieder hergestellt zu sein. Bei dieser hohen Dose kann auch der Tod erfolgen.

Bei der Eingabe des Methylals durch den Magen sind die Wirkungen die gleichen wie oben, nur treten sie später ein.

Einatmungen von Methylal hatten denselben Erfolg. Jedoch traten Thränenfluß, Nasenfluß und Husten etc. auf. Bei diesen Verss. waren die Tiere einfach in Kasten mit methylalhaltiger Luft gesetzt worden. Am empfindlichsten von allen Tieren sind die Vögel gegen das Methylal.

Die Ausscheidung des letzteren erfolgt rasch, namentlich durch die Lungen.

Die Herzthätigkeit wird durch Methylal etwas herabgesetzt.

Das Methylal ist ein Gegengift des *Strychnins*. Dies rührt vom Antagonismus in der Wirkung der beiden Verbb. auf die Reflexnervenzentren her.

Therapeutische Wirkung.

Bei Geisteskranken bewirkten 5—8 g Methylal den Schlaf (MAIRET u. COMBEMALE 1887) bei der Eingabe „per os". Nach einiger Zeit verfehlt das Methylal seine Wirkung, und es mufs alsdann sein Gebrauch für einige Tage ausgesetzt werden, um seine Wirkung wieder zu ermöglichen. Störende Wirkungen zeigten sich in keiner Weise. KRAFT-EBING (1888) erhielt gute Resultate mit subkutanen Einspritzungen von 0,06—0,1 g Methylal bei „Delirium tremens". Schädliche Wirkungen auf das Herz zeigten sich nicht.

Vf. setzt grofse Hoffnungen auf den Gebrauch des Methylals als Hypnotikum, namentlich auch bei Geisteskrankheiten. (ACF. **10**. 10—18. Juli [4/7.] Genova.) BORNTR.

U. Mosso, *Betrachtungen und chemische Untersuchungen über die therapeutischen Anwendungen des wasserhaltigen kieselsauren Magnesiums.* Die Anwendung dieses Salzes (Talk) gegen Diarrhöen, anstatt des basisch-salpetersauren Wismuts, wurde zuerst von GARRAUD (1866) empfohlen und kurz nachher auch von TROUSSEAU (1866).

Im Jahre 1888 hat DEBOVE neuerdings die Wirksamkeit des Salzes gegen Diarrhöen hervorgehoben und die Vermutung ausgesprochen, dafs *Talk (Talcum)* ebenso wie Kreide wirken und innerhalb von 24 Stunden mit den Exkrementen vollständig abgeschieden werden würde. Auch A. BIANCHI erkannte die gute Wirkung jenes Salzes (Minerales). Er fand aber, dafs letzteres nicht mit den Exkrementen abgeschieden wurde, wenn es in sehr kleinen Mengen zur Anwendung kam.

Der Vf. hat nun ebenfalls Verss. mit *Talk*, $Mg_4Si_5O_{14}.xH_2O$, angestellt, um zu sehen, ob letzteres durch die im Darmkanal vorkommenden oder diesen verwandte Substanzen zers. wird. Es kamen zur Anwendung: *Olivenöl, Butter, Ölsäure, Chylusfett, Albumin, Pankreatin, Magensaft, Milchsäure, Speichel* und *Galle.*

Als Talk mit W. und Olivenöl auf 37° erwärmt wurde, ging in die wässerige Lsg. Glycerin über. Der abfiltrierte Brei gab an Ä., aufser Fetten, auch Mg enthaltende Substanzen ab, und zwar enthält der Rückstand der Ätherlsg 1% Mg.

Talk und Butter ergaben ähnliche Befunde, nur enthält der Rückstand der ätherischen Lsg. 2% Mg.

Auch bei Anwendung von Ölsäure, Chylusfett (aus chylösem Urine) ging Mg in die ätherische Lsg. über.

Als Talk mit wässeriger Albuminlsg. ½ Stunde auf 37° erhitzt wurde, enthielt das Filtrat beträchtliche Mengen von Mg.

Verdünntes Pankreatin oder *Trypsin* (aufgekochter Pankreassaft) lieferte in gleicher Weise eine wässerige Lsg. mit 0,0065% Mg, während ein rein wässeriger Auszug von Talk nur 0,0022% Mg enthielt.

Verd. Magensaft lieferte eine Lsg. mit 0,0432% Mg, während reines W. nur 0,0022% Mg aufnahm. Bei Anwendung von *Pepsin* allein mit Talk enthielt die wässerige Lsg. nur 0,0065% Mg, während Salzsäurelsg. von der Stärke des Magensaftes 0,0389% Mg aufnahm.

Auch Milchsäure nimmt Mg aus dem Talke auf, ebenso Speichel und Galle. In letzterem Falle wurde auch dem in der Galle von Natur enthaltenen Mg Rechnung getragen. Auch bei den Verss. mit allen anderen Substanzen war dies geschehen, event. auch unter quantitativer Best. des vorhandenen Mg.

Die angeführten Thatsachen zeigen, dafs Talk in Ggw. der hauptsächlichsten Bestandteile des Magen- und Darminhaltes eine chemische Veränderung erleidet. Wahrscheinlich werden analoge Zerss. auch im Organismus statthaben. (Or. **12**. 229—35. Juli [Mai]. Florenz. Labor. di Chimica farmaceutica.) BORNTRÄGER.

A. Filippi, *Ein Fall von Vergiftung durch Skorpionenöl.* Das sog. *Skorpionenöl* ist eine Mischung des ausgedrückten Skorpionengiftes mit gewöhnlichem Öl. Vf. beschreibt folgenden Fall von Vergiftung durch solches Öl. Ein Individuum hat diese

Fl. zum Zwecke des Selbstmordes eingenommen. Es traten heftige Magenschmerzen, Speichelfluſs, Schlaffheit und Zittern ein, sowie Röte des Gesichts, krampfhaftes Muskelzittern, Delirium etc. Die leichteste Berührung der Magengegend bewirkte heftige Schmerzensäuſserungen und klonische Muskelkontraktionen. Der Puls war schwach und schnell, die Pupillen erweitert, die Atmung beschleunigt etc.

Zur Behandlung diente die Waschung des Magens mit W. mit Hilfe der Schlundsonde, wobei eine Fl. von der Farbe einer Mischung von Kaffee und Milch resultierte. Es folgte eine zweite Waschung mit einer Tanninlsg. Weiter wurde Mehlbrei gegeben und die Wärmeerzeugung befördert, wodurch der Zustand des Patienten gebessert wurde. Der Magenschmerz kam noch in Intervallen, während die Atmung, der Puls und die Körperwärme nach drei Stunden wieder normal geworden waren. Es zeigten sich aber noch vorübergehende Geistesstörungen, die aber bald ebenfalls verschwanden. Es ist noch zu bemerken, daſs das Skorpionenöl zum Befeuchten der Schnittwunden dient, indem die Landleute glauben, daſs dasselbe ein rasches Vernarben der Wunden ohne Eiterung bewirke. Jenes Öl war vor vier Jahren von jenem Individuum durch Einlegen von zwei Skorpionen in Olivenöl und Stehenlassen an der Sonne bereitet worden. Vf. entscheidet nicht, ob jene Vergiftung wirklich durch das Skorpionengift oder durch Zersetzungsprodd. der Tiere hervorgebracht worden sei (Ptomaïne?). Nach sechs Tagen war der Kranke geheilt. (F. **13**. 182—84. Juni.) BORNTRÄGER.

L. Lewin, *Über Hydroxylamin, ein Beitrag zur Kenntnis der Blutgifte.* Für die Blutgifte, d. h. solche Substanzen, welche eine an den roten Blutzellen ablaufende morphologische oder chemische Veränderung hervorrufen, ist, wie Vf. hervorhebt, bisher die Qualität der spektroskopisch nachweisbaren Blutveränderung nicht genügend unterschieden worden. Namentlich wird unter der Bildung von Methämatin das Auftreten von Hämatin, welches Vf. nach verschiedenen Giften nachwies, meist vernachlässigt. Dabei zeigt letzteres, welches nicht in Sauerstoff-Hämoglobin zurückverwandelt wird, eine tiefere Blutzerstörung als das Methämoglobin an, und Vf. möchte daher die Blutgifte abgesehen von denen, welche Kohlenoxydhämoglobin und Sulfhämoglobin bilden) einteilen in solche, die 1. nur Methämoglobin, 2. neben Methämoglobin (oder, was selten ist, ohne dieses) Hämatin im Blute erzeugen. Zu letzterer Klasse gehört das neuerdings von verschiedenen, zuletzt von BRUZ, studierte Hydroxylamin, dessen Haupteigenschaft ist, anderen Stoffen O zu entziehen und dabei zu salpetriger Säure zu werden. Vf. studierte den Einfluſs desselben, resp. seines salzsauren Salzes auf Blut. Bei Zusatz von totem Blute war spektroskopisch die Bildung von Methämoglobin oder Hämatin nachweisbar. Ebenso konnte Vf. nach subkutaner Einführung des Giftes bei Tieren im lebenden Blute neben Methämoglobin Hämatin auffinden. Daſs nicht etwa die Körpertemperatur das Hämatin aus dem Methämoglobin entstehen läſst, zeigt die Gleichheit des Vorgangs bei Kaltblütern, ebenso bei einigen experimentell in Eis abgekühlten Warmblütern. Wahrscheinlich bedingt die aus dem Hydroxylamin entstehende salpetrige Säure die genannte Blutveränderung. Bei Vergiftung von Tieren mit Kaliumnitrit gelang es, allerdings nur viel langsamer und schwächer, eine Bildung von Methämoglobin und Hämatin zu erzielen. Hieraus schlieſst Vf., daſs der status nascendi der salpetrigen Säure bei der Hydroxylaminvergiftung mitwirkt. Zur Erklärung der Symptome der Vergiftung (namentlich schwerer nervöser Erscheinungen) scheint nach Vf. die Blutveränderung auszureichen. Ein therapeutischer Versuch mit der zur Bindung der salpetrigen Säure empfohlenen Sulfanilsäure ergab keinen Erfolg. (APth. **25**. 306; CPh. 1889. 224—25. 17/8.) SACHSSE.

F. Falk, *Entgegnung.* In Hinsicht auf eine in vorstehender Mitteilung enthaltene Bemerkung hält Vf. bezüglich der Frage nach der Wirkung von Giften in statu nascendi auf den Tierkörper seine Ansicht aufrecht, daſs eine Verschiedenheit

dieser von der Wirkung der fertig eingeführten Substanzen nicht erwiesen ist, wie er dies früher (VAr. **99**) namentlich für H_2S und für Blausäure auszuführen gesucht hat. (APth. **25**. 456; CPh. 1889. 225. 17/8.) SACHSSE.

A. Springfeld, *Über die giftige Wirkung des Blutserums des gemeinen Flufsaales.* Das vom Blutkuchen abgehobene Serum war bei durchfallendem Lichte gelb, bei auffallendem smaragdgrün, zeigte spezifischen Fischgeruch, etwas reizenden Geschmack und neutrale Rk. Als Versuchsobjekte dienten Kaninchen, denen das Serum in wechselnden Dosen in die Bauchhöhle gespritzt wurde. Die Versuche ergaben, dafs auch das Serum unseres Flufsaales giftig ist, wenn auch in viel geringerem Grade, wie das von Conger und Muraena, womit Mosso (**88**. 1104) arbeitete. Es tritt ein Zustand höchster Erregung der Tiere ein, welchen Vf. ausführlich schildert. Sobald das Maximum der Erregung erreicht ist, entwickelt sich ziemlich jäh ein Nachlafs derselben mit allgemeiner Prostration, bis schliefslich der Tod eintritt (vgl. auch PENNAVARIA, 89 I. 33). (Cm. 1889. 509. 6/7.) SACHSSE.

U. Mosso, *Untersuchungen über die Natur des Giftes, welches sich im Blute des Aales vorfindet.* Vf. hat die Studien von A. Mosso (**88**. 1104) über das Gift des Aalblutes *(Ichthiotoxicum)* fortgesetzt. Zur Isolierung des Giftes wurde das Blut zentrifugiert. Das Serum reagierte stets alkalisch. Es hatte das D. 1,021 bis 1,026 bei 6°, lieferte 7,20—7,43 % feste Bestandteile im Vakuum und enthielt 0,366 % Cl. Das Serum verliert mit dem scharfen Geschmacke auch die Giftigkeit. Hindurchleiten von CO_2 hebt die letztere nicht auf. Anorganische und organische Säuren zerstören jedoch das Gift schon, wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden sind, und zwar erstere stärker als letztere. Späteres Neutralisieren ruft die Giftigkeit nicht wieder hervor. Auch KOH, NaOH und NH_3 heben die letztere auf. Neutrale Salze sind dagegen ohne Wirkung. Bei der Diffusion des Serums durch Pergamentpapier passierte das Gift, das letztere nicht. Im Magen wird das Gift zerstört, indem es nach $2^1/_2$ Stunden weder im Magen-, noch im Darminhalte nachgewiesen werden konnte. Auch bei einem Verdauungsversuche mit Pepsinextrakt, Aalblutserum und HCl bei 38° wurde das Gift zerstört. Die Fäulnis macht letzteres ebenfalls unwirksam. Sobald das Serum in der Hitze (70°) koaguliert wird, verliert es die Giftigkeit. Auch A. zerstört die letztere,

Das *Ichthiotoxicum* ist ein *Serin*, da es aus dem Serum nicht durch CO_2, $MgSO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ gefällt wird. (RAL. [4] **5**. 1. Sem. 804—10. [2/6.*]. Turin. Physiol. Institut.) BORNTRÄGER.

Pedicini, *Fünf Fälle von Vergiftung durch Stramonium.* Vf. hat in fünf Fällen von Vergiftung durch ein Dekokt von *Stramonium* durch successive subkutane Injektionen von *Caffeïn* und Morphin, sowie Eingabe von schwarzem Kaffee und Beibringung von Klystieren von 1 %iger Camphertinktur Heilung erreicht. (ACF. **10**. 35—36. Juli. Neapel.) BORNTRÄGER.

A. Filippi, *Ein Fall von Vergiftung durch Benzol.* Ein Individuum hatte etwa 50 g *Benzol* getrunken. Sofort darauf verspürte es ein starkes Brennen längs des Ösophogus und des Magens, kurze Zeit nachher Schwinden der Kräfte, Unvermögen der Bewegung, Muskelzittern, Kopfschmerzen etc. Am folgenden Tage wurde dem Patienten der Magen gewaschen, Tannin und eine reichliche Menge Milch mit Codeïn verabreicht. Nach drei Tagen war das Individuum geheilt, verspürte aber beim Urinieren ein starkes Brennen. Letztere Thatsache glaubt Vf. auf eine Bildung von *Brenzcatechin* (neben Phenol und Hydrochinon) zurückführen zu sollen. (ACF. **10**. 36—38. Juli.) BORNTRÄGER.

Wilh. Filehne, *Der Harn bei Acetylphenylhydracin- (Pyrodin-) Vergiftung und die Heller'sche Probe.* Bei schwerer Vergiftung damit tritt Hämoglobinurie auf. In einem Falle von leichterer Intoxikation sah Vf. einen braunroten Urin auftreten, welcher, völlig frei von Hämoglobin, dennoch die HELLER'sche Probe deutlich gab.

Spektroskopisch war weder direkt, noch nach einer Behandlung des Harns, welche etwaiges Hämoglobin hätte in Hämatin überführen müssen, irgend eine Spur von Blutfarbstoff zu entdecken. Dagegen erwies sich der Urin ungemein reich an Urobilin, vielleicht auch noch an anderen pathologischen Farbstoffen. Jedenfalls lag an diesen die Ursache des positiven Ausfalls der HELLER'schen Probe, trotz Abwesenheit von Hämoglobin. Vf. hat einen anderen urobilinhaltigen Harn, der indes viel heller und wohl wesentlich ärmer an Urobilin war, auf die HELLER'sche Rk. geprüft und auch hier einen deutlich, wenn auch viel schwächer als im vorigen Falle rötlichgelb gefärbten Phosphatniederschlag erhalten. Viel geringere Färbung desselben erzielte Vf. bei künstlichem Zusatz von (alkal.) Urobilinlösung zu normalem Urine. Es empfiehlt sich nach dem Mitgeteilten, die HELLER'sche Probe der Sicherheit wegen durch spektroskopische Prüfung zu kontrollieren. (VAr. **117.** 2 417. August.)

SACHSSE.

St. Szcz. v. Zaleski, *Über Unzweckmäfsigkeit der Aluminiumkanülen nach Tracheotomie. Toxikologisch-chemische Untersuchung.* Verss. erwiesen, dafs das Aluminium demselben Schicksale bei längerem Kontakte mit den Säften und Geweben des Körpers unterliegt, wie das Silber, ja vielleicht noch leichter angegriffen und gel. wird, als dieses. Somit ist es als Material für Trachealkanüle und andere analoge Instrumente ungeeignet. Bei der Einw. der Körpersäfte auf das Al entsteht das Hydrat, welches die Al-Platten bedeckt, allmählich aber in l. Aluminat sich umwandelt, welches vom Organismus resorbiert wird, wodurch eine mehr chronische, als akute Vergiftung bewirkt werden kann. (Internat. klinische Rundschau 1889. Sep. Tomsk. Sibirien.)

PROSKAUER.

Germain Sée, *Milchzucker als Diureticum.* Vf. hatte sich die Frage vorgelegt, welche Bestandteile der Milch die nach dem Genufs derselben auftretende Diurese veranlassen, u. stellte dabei fest, dafs der Milchzucker die Ursache dieser Erscheinung sei. Reiner Milchzucker wirkt viel kräftiger, als derjenige in der Milch genommene. Mit 100 g desselben (entsprechend 2 l Milch) kann man eine sehr viel ergiebigere Diurese erzielen, als etwa mit 4—5 l Milch. Der Grund hierfür liegt darin, dafs der Milchzucker in der Milch durch das gleichzeitig vorhandene Fett und Caseïn in seiner Wirkung beeinträchtigt wird. 100 g Milchzucker in 2 l W. gel., steigern die Harnabsonderung zuerst auf 2,5 l täglich, dann auf 3,5—4,5 l, worauf ein Fallen auf 2,5 l statthat. Diabetes, sowie vermehrte Harnstoffausscheidung tritt dabei nicht auf, sobald die Durchschnittsgabe von 100 g Milchzucker nicht überschritten wird. Der Milchzucker besitzt infolge dieser Wirkung einen therapeutischen Wert. (Le nouv. Remèd. 309; PZtg. **34.** 428. 13/7.)

PROSKAUER.

D. Takahashi und **Y. Inoko**, *Untersuchungen über das Fugugift.* In Japan giebt es gewisse giftige Fischarten (Tetrodonarten, japanisch Fugu genannt), deren Genufs den Tod zur Folge haben kann. Da das Gift hauptsächlich in den Ovarien vorhanden ist, so fallen die meisten Vergiftungen in die Laichzeit. Nach den Unterss. der Vff. wirkt das verschiedenen Spezies der oben genannten Gattung entnommene Gift bei Kaninchen, Katzen und Hunden lähmend auf die in der Medulla oblongata gelegenen Zentren. Die Atembewegungen werden seltener und hören endlich, ohne von Krämpfen begleitet zu werden, auf. Die Thätigkeit des Herzens wird verlangsamt, seine Schlagfolge aber bleibt bis zum Stillstande eine regelmäfsige. Letzterem geht der Atemstillstand voraus. Der Blutdruck sinkt rasch, während die peripheren Gefäfsnerven ihre Erregbarkeit behalten. Der hemmende Einfluſs des Nervus vagus bleibt erhalten. An Fröschen lähmt das Fugugift die motorischen Nervenendungen. (Cm. 1889. 529. 20/7.)

SACHSSE.

Arthur Katz, *Über den Einfluſs verschiedener Medikamente auf die künstliche Verdauung.* Eine Hemmung der Peptonbildung riefen hervor Morphium murist.,

Sulfonal (in Mengen von 3,0 zu 200 ccm Fl. zugesetzt). Ohne Einw. auf den Prozefs der künstlichen Verdauung zeigten sich Atropin sulfur., Strychn. nitric., Extract. nuc. vom., Chloralhydrat, Kalium arsenicos., Sulfonal, Tinct. Strophanthi, Kreosot. Eine Vermehrung der gebildeten Peptone war nachweisbar nach Zusatz von Chlorminsalzen (sulfur., bisulfur., muriatic.) (WlBl.; ApZ. 4. 790. 27/7.) PROSKAUER.

G. Baccelli, *Behandlung der Neuralgie mit subkutanen Injektionen von Phenol.* Vf. hat gefunden, dafs bei Ischias, Neuralgien und den Schmerzen des Gelenkrheumatismus subkutane Injektionen 1%iger Phenollsgn. gute Dienste leisten. (ACF. 9. 393—394. Juni.) BORNTRÄGER.

O. Briegar, *Über die Funktion des Magens bei Phthisis pulmonum.* Die chem. Unters. des Magensaftes gab wechselnde Resultate. Unter 31 Schwerkranken zeigten 19 konstant keine freie HCl, 3 dagegen regelmäfsig, während bei den übrigen der Nachweis bald gelang, bald nicht. Ebenso schwankend fielen die Resultate bei den weniger schwer kranken Phthisikern aus. Auch bezüglich der sonstigen chem. Bestandteile des Magensaftes, sowie seiner Fermente konnte irgend welche Konstanz im Auftreten oder Fehlen derselben nicht nachgewiesen werden. (DMW. 1889. Nr. 14; Cm. 27. 557. 27/7. Breslau.) PROSKAUER.

F. Schetty, *Untersuchung über die Magenfunktion bei Phthisis pulmonum tuberculosa.* Die chem. Unters. des Mageninhaltes von 25 Phthisikern ergab stets die Anwesenheit freier HCl in normaler, zuweilen gesteigerter Menge. Ebenso war die Verdauungsfähigkeit, sowie die Dauer der Verdauung eine normale, so dafs an eine motorische Schwäche des Magens nicht gedacht werden konnte. (DAr. 54. 219; Cm. 27. 557. 27/7.) PROSKAUER.

Klemperer, *Über die Dyspepsie der Phthisiker.* Bei der Dyspepsie im fast latenten Stadium der Phthise (prätuberculöse Dyspepsie) waren annähernd normale Verhältnisse der Sekretion u. motorischen Funktion beobachtet worden. Im Initialstadium war häufige HCl-Hypersekretion, verbunden mit motorischer Schwäche vorhanden; im terminalen Stadium Verminderung oder völliges Fehlen der HCl-Sekretion mit ausgesprochener motorischer Schwäche und Ektasie des Magens, verbunden mit starken Gärungsvorgängen. (Bkl. 1889. Nr. 11; Cm. 27. 557. 27/7. Berlin I. Med. Klin. Prof. LEYDEN.) PROSKAUER.

R. Casati, *Das Magisterium Bismuthi als Ersatz des Jodoforms.* Vf. zieht die folgenden Schlüsse: 1. Das Magisterium Bismuthi vermindert die Eiterabsonderung in granulösen Wunden. 2. Es macht die Granulationen aktiver und von besserer Natur. 3. Es bedingt keine Unfälle oder Gefahren. 4. Es ist viel billiger als Jodoform. 5. In seiner Wirkung ist es dem letzteren bei weitem überlegen. (F. 18. 228—35. August. Civitavecchia.) BORNTRÄGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfred Bertschinger, *Untersuchungen über die Wirkung der Sandfilter des städtischen Wasserwerkes in Zürich.* Das W. für die städtischen Leitungen wird mit Ausnahme des Trinkwassers aus dem Züricher See entnommen und filtriert. Das Filtriermaterial liegt auf einem absaugenden Rost aus zwei Lagen Backstein und besteht von unten nach oben aus folgenden Schichten 5—15 cm grober Kies, 10 cm Gartenkies, 15 cm grober Sand und 80 cm feiner Sand; sobald der durch den Widerstand im Filter bedingte Druckhöhenverlust 60—80 cm erreicht, so findet eine Reinigung des Filters statt, indem das W. abgelassen und die oberste 2 cm dicke Sandschicht abgehoben wird. Die Unterss. des filtrierten und unfiltrierten W. bezogen sich auf organische Substanz NH_3, albuminoiden NH_3, salpetrige Säure, Sal-

petersäure und Menge der Bakterien. Die Bestimmung des NH_3 erfolgte in den drei ersten je 50 ccm betragenden Destillaten von 500 ccm des W. durch Nefslerisieren; nach Abdestillation des Ammoniaks wird das W. mit 50 ccm alkal. Permanganatlsg. (200 g KOH und 8 g $KMnO_4$ im l) versetzt, und es werden zur Bestimmung des albuminoïden NH_3 noch drei Destillate von je 50 ccm aufgefangen, HNO_3 wurde mit Jodzinkstärke, HNO_3 mit Diphenylamin, die Menge der Bakterien nach der KOCH'schen Methode bestimmt.

Die Filtration bewirkte im Durchschnitt von drei Jahren eine Verminderung der organischen Substanz um 19%, des NH_3 um 64,4%, des albuminoïden NH_3 um 35,9%; die Menge der Bakterien betrug beim Pumpwerk nur etwas 10% der ursprünglich im W. enthaltenen, an verschiedenen Stellen des Leitungsnetzes gegen 20%. Die Härte des W. nahm durch die Filtration etwas zu. Vf. nimmt an, dafs bei normalem Gang der Filtration das W. keimfrei filtriert und erst nachher wieder eine kleine Anzahl Bakterien aufnimmt. Die Filtrationsgeschwindigkeit beeinflufst die Reinigung gar nicht; wenigstens war es gleichgiltig, ob in 24 Stunden die filtrierte Wasserschicht die Höhe von 3 oder 12 Metern hatte. In der ersten Zeit nach der Filterreinigung ist die Bakterienzahl während einer Reihe von Tagen abnorm hoch; erst wenn das Filter gegen 15 cm Druckverlust aufweist, sinkt die Bakterienzahl auf die normale. Zur Erklärung dieser Thatsache schliefst sich Vf. der von PIEFKE aufgestellten Ansicht (**87**. 1152) an, dafs die an der Oberfläche des Filtersandes sich bildende Schlamm- und Bakterienschicht die Filtration des W. ausschliefslich besorgt. Solange sich nach der Filterreinigung diese Filzdecke nicht genügend gebildet hat, passiert ein Teil der Keime des unfiltrierten W. den Filtersand u. tritt im filtrierten W. auf. Auf das chemische Verhalten des filtrierten W. hat die Filterreinigung keinen nachweisbaren Einfluss. Nach Filterabstellungen ist das filtrierte W. während einiger Zeit bakterienreicher, als gewöhnlich. Dies erklärt sich ebenso wie der gröfsere Keimgehalt des W. in den Leitungen gegen den des frisch filtrierten W. durch die Vermehrung der Bakterien bei längerem Stehen. Auch das Stagnieren des W. im Filter übt *chemisch* keinen Einfluss aus. Weder durch chemische, noch durch bakterielle Unters. des W. läfst sich ein Unterschied in der Wirkung der offenen und der überwölbten Filter erkennen. Es steht dies im Gegensatz zu den Beobachtungen WOLFFHÜGEL's, wonach das offene Filter das bedeckte in der Reinigung von Mikrophyten erheblich übertreffen soll. (Sep. aus der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellsch. in Zürich. **24**. Heft 2.) BODLÄNDER.

E. W. Prevost, *Erwiderung*. Dieselbe bezieht sich auf einige Bemerkungen, welche JUST und HEINE (**89**. I. 636) bezüglich einer früheren Arbeit des Vf.'s gemacht hatten. (LVSt. **36**. 302—3. 5/9.) SACHSSE.

L. Reuter, *Kongokaffee*. Nach Vf. enthält der Kongokaffee (Cassia occid.) kein Coffein; es ist aber aus seiner Abhandlung nicht genau zu ersehen, ob noch ein anderes Alkaloid darin vorhanden sei oder nicht. GREINERT hatte in den ungerösteten Samen 0,04% eines krystallisierten Alkaloides gefunden. Der Farbstoff des Kongokaffees wird durch Extrahieren des mit MgO gemischten Pulvers der Samen durch Chlf. als braune M. erhalten und ist nicht identisch mit demjenigen des Kakaosamens, wie dies in den Mitteilungen des Wiener Stadtphysikates behauptet worden ist. Die Merkmale, die für den Nachweis von Kongokaffee überhaupt von Bedeutung sein dürften, sind die folgenden:

Reagens.	*Kakaofarbstoff.*	*Cássiafarbstoff.*
Fe_2Cl_6	blau	unverändert
KHO	grün	violett sich lösend
verd. H_2SO_4	rot	gelblich
Weingeist u. Essigsäure	violett	in Gelb übergehend mit

Reagens.	*Kakaofarbstoff.*	*Cassiafarbstoff.*
		grünlicher Fluoreszenz
kaltes W.	fast unl.	ganz unl.
h. W.	l.	ganz unl.

(Fortschritt 1889. Nr. 12; PZtg. **34**. 473. 3/8.) PROSKAUER.

M. Schrodt, *Versuche mit der Balance-Zentrifuge.* Diese von der HOLLER'schen Karlshütte bei Rendsburg konstruierte Zentrifuge wurde eingehend geprüft. Bei dieser Gelegenheit macht Vf. noch auf die Gesetzmäfsigkeit der Bedingungen, unter welchen sich die Entrahmung der Milch mittels Zentrifugalkraft vollzieht, aufmerksam und kann die Richtigkeit des von FLEISCHMANN gefundenen Gesetzes, „dafs unter gleichen Nebenbedingungen der prozentische Fettgehalt der Magermilch direkt proportional sei der Mafszahl für die in der Stunde entrahmte Milchmenge bestätigen. (MZ. **18**. 581—85. 24/7. Kiel.) PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Die Milch, eine chemisch landwirtschaftliche Studie.* Die Abhandlung giebt in gemeinverständlicher Form ein Bild unserer Kenntnisse von den Bestandteilen und der Zus. der Milch, den Methoden der Milchunters., sowie von den Verfälschungen derselben. (Sep. aus Wiener landwirtsch. Ztg. 1889. 1—16.) SACHSSE.

A. Pizzi, *Chemische Untersuchungen über die Trüffeln.* Verf. hat weifse (Tuber magnatum Pico) und schwarze Trüffeln (Tuber melanosporum Vittodini, Tuber cibarium Bulliardi) analysiert. Er fand:

	Weifse Trüffeln	schwarze Trüffeln.
D.	0,0368	1,0504%
W.	78,592	74,954 „
Fett (Atherextrakt)	0,471	0,327 „
Proteïnverbb.	6,031	6,237 „
Andere N-haltige Stoffe (berechnet als Albumin)	2,492	2,616 „
N-freie Stoffe	10,610	13,777 „
Asche	1,800	2,089 „
Totaler N	1,364	1,415 „
In der Asche fand er:		
Kohle	3,472	2,355 %
Sand	1,176	6,181 „
K_2O	26,587	28,090 „
Na_2O	11,490	9,133 „
MgO	2,174	2,904 „
CO	1,769	1,399 „
Al_2O_3	6,879	5,275 „
Fe_2O_3	2,525	2,254 „
SiO_2	1,063	1,314 „
P_2O_5	33,180	34,646 „
SO_3	4,181	8,013 „
CO_2	2,659	1,476 „
Cl	0,729	Spuren

Ferner wurden noch Verdauungsverss. mit den beiden Trüffelarten ausgeführt, sowie nach STUTZER's Methode der Proteïnstickstoff, sowie durch die künstliche Verdauung mit Magensaft vom Schweine der verdauliche und der nicht verdauliche N bestimmt.

In der bei 95—100° getrockneten Substanz ergaben:

	weiße Trüffeln	schwarze Trüffeln
Totaler N	6,371	5,649%
Protein-N	4,519	3,550 „
Amid-N	1,852	2,098 „
Verdaulicher N	2,424	1,604 „
Unverdaulicher N	2,095	1,856 „
Hieraus berechnet Vf.:		
Rohes Protein	39,818	35,306 „
Reines Protein	28,243	22,187 „
Amidoverbindungen	11,575	13,112 „
Verdauliches Protein	15,150	10,587 „
Unverdauliches Protein	13,093	11,600 „

Verdaulichkeit, bezogen auf 100 Tle. Reinprotein:

	Verdaulich.	Unverdaulich.
Weiße Trüffeln	53,641	46,358%
Schwarze Trüffeln	47,717	52,282 „

(Staz. 16. 737—41. Juni. [30/4.].) Borrmann.

Traugott Günther, *Studien über die Untersuchung des Mehles zum Zwecke der Backfähigkeit.* Verf. stellt die Folgerungen aus seinen Unterss. in folgenden Sätzen zusammen. 1. Die freien Säuren des Mehles sind Milchsäure mit Spuren von Ameisensäure. 2. Der Gehalt der Mehle von normaler Backfähigkeit an freier (nicht flüchtiger) Säure, auf Milchsäure berechnet, und an Zucker (reduzierender Substanz) beträgt bei Weizenmehlen:

Säure (Milchsäure ber.)	*Maltose*
0,004—0,023%	0,035—0,106%
Mittel: 0,011%	0,059%

bei Roggenmehlen:

0,023—0,045%	0,176—0,318%
Mittel: 0,036%	0,210%.

3. Der Gehalt der Mehle, aus ausgewachsenem Roggen hergestellt (mithin nicht backfähig), an freier, nicht flüchtiger Säure beträgt 0,059—0,112% und an Zucker (Maltose) 0,512—1,09%.

4. Die Verss. zum Zwecke der Prüfung der Mehle hinsichtlich ihrer durch die Diastase veranlaßten Maltosebildungsfähigkeit werden im Interesse der Erreichung zuverlässiger Resultate in folgender Weise durchgeführt:

2 g Mehl werden mit 100 ccm kaltem W. im Porzellanmörser fein zerrieben, dann in einen 260 ccm-Kolben gefüllt, und dieser nun in einem Wasserbade, welches mit einem genau funktionierenden Thermostaten versehen ist, auf 60° erhitzt. Nach 6stünd. Erwärmen wird der Kolben dem Bade entnommen, sofort mit kaltem W. abgekühlt, auf 260 ccm aufgefüllt, umgehend filtriert, in 50 ccm des Filtrates die Maltose nach Allihn-Soxhlet bestimmt und auf 100 Tle. Mehl berechnet.

5. Normale backfähige Roggenmehle liefern nach dieser Methode 32,6, meist 45,1—47,7% Maltose, schlecht backfähige, aus ausgewachsenem Roggen hergestellte Mehle 48,2—51,3% Maltose und normale Weizenmehle 11,9—34% davon.

6. Die in Roggenmehlen enthaltenen Maltose- und Säuremengen fallen für normale Mehle gegenüber solchen, welche aus ausgewachsenem Getreide hergestellt sind, so nahe zusammen, daß die Feststellung derselben Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Mehles bezüglich seiner Brauchbarkeit zum Backen nicht bietet.

7. Die bei dem beschriebenen Verzuckerungsprozeſs nach 6 Stunden bei 60° erzeugten Maltosemengen geben kein Mittel an die Hand, die Mehlsorten hinsichtlich ihrer Backfähigkeit mit Sicherheit zu charakterisieren, da einerseits die bei normalen Mehlen erhaltenen Maltosezahlen nur wenig niedriger sind, als diejenigen bei den Mehlen, welche aus dem gleichen Getreide nach dem Auswachsen erhalten wurden, andererseits aber höchst wahrscheinlich manche Mehlsorten sogar höhere Maltosezahlen liefern werden, als andere, die aus ausgerissenem Getreide hergestellt werden.

Vf. hat schlieſslich noch Verss. über das diastatische Enzym des Mehles angestellt und dazu die LINTNER'schen Angaben (89. I. 77) benutzt. Die Verzuckerungsverss. führten zu der Vermutung, daſs noch ein anderes Ferment auf die Stärke eingewirkt u. diese in angreifbare Form übergeführt hat, ein Körper, der bei der Ausfällung der Mehldiastase mit A. vielleicht in Lsg. geblieben ist; oder daſs durch die Behandlung mit A., die normale Diastase verändert wurde, und sie die Stärke l. machende Eigenschaft verloren hat. (Mitt. pharm. Inst. Erlangen. 2. Heft. 13—50.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

S. Mintz, *Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalte.* Es werden 10 ccm des Magenfiltrates, das bei vorheriger Prüfung mit ein paar Tropfen von GÜNZBURG's Reagens (2 g Phloroglucin, 1 g Vanillin in 28 ccm Alkoholabsud gelöst) positive Rk., nämlich purpurfarbige Streifen beim langsamen Erhitzen über kleinem Flämmchen am Uhrglase gezeigt hat, so lange mit je $^1/_{10}$ ccm von $^1/_{10}$ normaler Natronlauge versetzt, bis die Rk. bei der Prüfung mit Phloroglucinvanillin ausbleibt. Je $^1/_{10}$ ccm zugefügter Natronlauge entspricht dann einer Einheit von freier Salzsäure, d. i. einem Gehalte von 0,003 646 g HCl oder 0,03646‰. Ein Magensaft kann z. B. 60 Acidität und nur 16 freie HCl zeigen. Nach dem Vf. kann man durch diese Titration sogar noch kleinere Mengen freier HCl nachweisen, als GÜNZBURG's Reagens erkennen läſst ($^1/_{20}$‰ GÜNZBURG, 0,036‰ Vf.). Wenn ein Magensaft nur 0,01‰ freier HCl enthält, so giebt er die GÜNZBURG'sche Probe zunächst nicht, aber wohl, wenn man zu 100 ccm desselben 0,7 ccm von $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zugesetzt hat. Wenn man destilliertes W. zu 100 ccm mit kleinen Mengen dieser HCl versetzt, so tritt erst nach Zusatz von 1 ccm die GÜNZBURG'sche Rk. auf, entsprechend einem Gehalte von 0,036‰. Wenn nun bei dem Magensafte ein Zusatz von 0,7 ccm genügt hat, so muſs 1,0 bis 0,7 = 0,3 Acidität durch freie HCl vorhanden gewesen sein, somit eine Acidität von 0,2 = 0,01‰ freier HCl.

Vf. hat sich auch von der bindenden Kraft von Eieralbumin für freie HCl überzeugt. 100 ccm einer 10%igen Eiereiweiſslsg. zeigten mit 2 ccm von $^1/_{10}$ Normalsalzsäure schon schwachsaure Rk., aber erst mit 15 ccm GÜNZBURG's Rk. Die Resorcinprobe von BOAS, die ebenso verläſslich wie GÜNZBURG's Reagens freie anorganische Säure angezeigt, ist weniger empfindlich, sie zeigt nach dem Vf. erst 0,1‰ freier HCl an. (Wien. kl. Wch. 1889. 20; CPh. 1889. 238. 17/8.) SACHSSE.

John Hughes, *Über die Analyse von konzentrierten Superphosphaten.* Werden Superphosphate mit groſsem Gehalt an l. Phosphorsäure zur Bestimmung dieses Gehaltes mit wenig W. digeriert, so wird durch die konz. Lsg. ein Teil des an sich unl. Thonerde- und Eisenoxydphosphats in Lsg. gebracht, der allerdings bei nachfolgender Verdünnung mit dem Waschwasser ausfällt aber doch häufig mit als l. Phosphorsäure bestimmt wird. Es ist vorteilhafter, das Phosphat gleich mit viel W. zu digerieren, damit die unl. Phosphate auf dem Filter bleiben. (ChN. 60. 91.) BODL.

P. Maiſsen und **E. Rossi**, *Bestimmung des Stickstoffs im phosphorsauren Ammonmagnesium.* Ein Präparat dieses Salzes enthielt zufolge der DUMAS'schen Methode 5,40% N. Bei der Destillation mit W. und überschüssigem MgO wurden

dagegen nur 4,113—4,598% N bei sechs Verss. gefunden, als $^2/_3$ der Fl. abdes… wurden. Bei längerer Dauer der Destillation ergaben sich 4,569—4,772% N, endlich destilliert wurde, bis das letzte Destillat mit NESSLER's Reagens keine… mehr gab, resultierten 5,018—5,250% N. Dies ist von Wichtigkeit bei der An… von Düngemitteln, die mit KOH, NaOH und $Ca(OH)_2$ nicht destilliert werden d… um nicht die organischen Substanzen zu zers. Schon BOUSSINGAULT hatte beob… daſs jenes Salz durch MgO nicht völlig zers. wird, wenn es schon vor längerer… gebildet ist, während das frisch gefällte Salz vollständig zers. wird. Er riet d… das Salz in HCl zu l. und dann mit überschüssigem MgO zu destillieren. Als di… in dieser Weise verfuhren, und zwar $^2/_3$ der Fl. abdestillierten, wobei die l… Tropfen die NESSLER'sche Rk. nicht mehr gaben, fanden sie 5,382—5,412% N… jenem Präparate. Sofern Dünger Ammoniummagnesiumphosphat enthalten sollte… behandelt man sie mit HCl und destilliert dann mit MgO. (Agpr. **3**. 430—32… Modena. Landw. Versuchsstation,) BORNTRÄ…

G. Kassner, *Zur Prüfung des Liquor Kalii arsenicosi.* Eine längere Zeit… bewahrte Lsg. von arsenigsaurem Alkali verliert durch Oxydation der arsenigen… zu Arsensäure an ersterer, was bei einer speziellen Lsg. innerhalb 8 Wochen… ausmachte. Diese Selbstoxydation wird nach Vf. durch einen zu groſsen Über… von Alkali begünstigt. Nach dieser Erfahrung ist es ratsam, bei Prüfung einer… FOWLERS'schen Solution, dieselbe vorher zur Reduktion etwa gebildeter Arse… mit schwefliger Säure zu behandeln; auch sollte man den Liquor nicht auf zu l… Zeit vorrätig machen. (PZtg. **34**. 419; Ar. [3.] **27**. 710. Breslau. Pharm. Univ.-… WACHT…

D. J. Carnegie, *Über die Natur der Reaktion zwischen Lösungen von … chlorid und Jodkalium und die volumetrische Bestimmung des Eisens.* Es ist z… felhaft, ob die Rk. zwischen Eisenchlorid und Jodkalium nach der Formel:

$$\text{I. } FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J$$

oder nach der Eormel:

$$\text{II. } FeCl_3 + 3KJ = FeJ_2 + J + 3KCl$$

vor sich geht. Versetzt man eine Eisenchloridlsg. mit Jodkalium und titriert… Thiosulfat, so wird die dem gesamten Eisenchlorid äquivalente Menge Thiosulfat… bei einem Zusatz von mehr als 3 Molekülen Jodkalium auf 1 $FeCl_3$ verbraucht… Anwendung von weniger Jodkalium erfolgt Entfärbung schon mit einem gering… Zusatz von Thiosulfat; aber hier tritt Nachbläuung ein, bis die dem Eisench… äquivalente Menge Thiosulfat zugefügt ist. Entfernt man das durch Eisenchlorid… Jodkalium freigemachte Jod durch Destillation, so genügt schon ein Zusatz… 1 KJ, um das gesamte $FeCl_3$ zu reduzieren. Vf. glaubt, daſs die Rk. nach Form… erfolgt, indem bei Ggw. von weniger Jodkalium, als dieser Gleichung entspricht,… ein Teil des $FeCl_3$ zersetzt wird, indem:

$$FeCl_3 + KJ = {}^1/_2FeJ_2 + {}^1/_2J + KCl + {}^1/_2FeCl_2,$$

und in einem zweiten Prozeſs das übrig bleibende $FeCl_3$ in $FeCl_2$ und freies Cl… zerfällt, welches zersetzend auf das Ferrojodid einwirkt. Der zweite Prozeſs… aber vollständig nur verlaufen, wenn das Gleichgewicht, welches in der wä… zwischen $FeCl_3$, FeJ_2, J, $FeCl_2$ und KJ besteht, durch Entfernung des Jods g… wird. Wird das frei werdende Jod durch Destillation entfernt, so genügt s… 1 Molekül Jodkalium, um das gesamte Ferrisalz zu Ferrosalz zu reduzieren; bei… fügung von Thiosulfat zur Lsg. zersetzt das aus dem Jod entstandene Jodka… etwas von dem übriggebliebenen $FeCl_3$ u. bewirkt einen neuen Gleichgewichtszu… der durch Zufügung neuer Mengen Thiosulfat immer wieder gestört wird, bis k… $FeCl_3$ mehr in der Lsg. ist. Hierdurch erklärt sich das „Nachbläuen" der…

er als 3 Molekülen KJ versetzten Eisenchloridlagg. bei der Titration mit Thio- in Ggw. von Stärke. (ChN. **60**. 87—90. Cambridge.) BODLÄNDER.

Constantin Krauſs, *Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von l und Kobalt.* Vf. prüfte A. die *Methoden*, welche sich auf das verschiedene lten der beiden Elemente in ihren Oxydationsstufen gründen. Die Methode von EN (**82**. 418), von TERREIL (Cr. **62**). von DELVAUX (**81**. 389), O. VORTMANN 91), O. POPP (A. **131**. 363), gaben keine befriedigenden Resultate. Nach GIBBS I. ROSE (POGG. Ann. **110**. 413) enthielt das Filtrat noch wägbare Spuren von t. Die Methode von E. FLEISCHER (**71**. 445) zeigt, daſs bei der Oxydation Kobaltsalzes mittels Alkali und Natriumhypochlorit eine Oxydstufe des Ele- s entsteht, die höher als R_2O_3 liegt, während bei Nickel gerade das Gegenteil ndet. Sobald man es mit einem Gemisch beider Metalle zu thun hat, so gleicht ler Fehler aus, und man erhält für die Praxis noch allenfalls genügende Re- s. Die Reduktion des Nickelsesquioxydes mittels NH_3, Filtration des Co_3O_4 Bestimmung des Ni aus der Differenz liefert mehr Co auf Kosten von Ni. Die ikation dieses Verfahrens, welche E. DONATH und J. MAYRHOFER (**81**. 708) en, liefert für die Praxis brauchbare Resultate. Eine sehr bequeme Bestimmung t auf der Überführung des Kobalts durch Wasserstoffsuperoxyd in Co_2O_3, Nickel t keine Veränderung. Man kocht, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, rkalten, versetzt mit etwas festem Jodkalium, giebt, sobald dieses sich gel. hat, oder besser H_2SO_4 hinzu und verschlieſst das Gefäſs. Nach dem Eintritt der titriert man direkt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. — C. WICKE's hren: Oxydation mit Hypochlorit, Reduktion des Nickeloxydhydrats mit As_2O_3 u. en des letzteren giebt zu wenig Nickel. Das Verfahren von GUCCI (Gz. 1886. 209) giebt zu schwankende Zahlen für das Co; diejenigen für das Ni sind besser. H. ROSE'sche Methode (Oxydation mit Chlorgas) liefert annähernd befriedigende bnisse, wenn man unter Eiskühlung arbeitet. Das SEELIG'sche Cyankaliumver- n in der WÖHLER'schen Modifikation arbeitet gut. Zerlegt man das Quecksilber- hocyanid, nach vorherigem Erwärmen mit verd. HNO_3, mit haloidfreiem Alkali, rt und titriert mit Silbernitrat und Rhodanammonium nach VOLHARD, so hat eine bequeme titrimetrische Bestimmung für Kobalt. Auch die Modifikation ER (ZA. **5**. 73) giebt zufriedenstellende Werte. Die Methode von C. RÖSSLER 00. 323) liefert zu niedrige Resultate bezüglich des Kobalts; verwendet man an Stelle des Carbonates das haloidfreie Kaliumhydroxyd, so werden die Resultate ger. Man erhält damit, noch wie bei der CL. WINKLER'schen Methode (Freiberg) befriedigende Resultate in Ggw. nicht zu groſser Mengen Ni. Die Resultate letzteren Methode für das Kobalt sind namentlich dann brauchbare, wenn man Zeit zu Zeit etwas HgO und einige Tropfen chlorürfreien Fe_2Cl_6 zusetzt. Die be WINKLER's, daſs für das Verhältnis Co : Ni = 1 : 4 die Resultate gerade der Praxis genügen können, lieſs sich bestätigen. Man darf bei Ggw. von Ni t mit zu groſsen Mengen arbeiten, und dürfte ein Minimum von 0,03 g gerade mbare Werte liefern. Ist der Kobaltgehalt ein sehr geringer, so empfiehlt es eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Normal-Kobaltsg. vor der Titration hinzu- en und sie nachher vom Resultate wieder abzuziehen. Auch arbeite man nicht groſsen Co-Mengen und verwende eine nur halb so starke Chamäleonlsg., als LER angiebt. Das HgO begünstigt den Verlauf der Rk., auch ist hierbei der hlag von GANHE (ZA. **4**. 63) beachtenswert.

B. Methoden; welche sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelverbb. r Elemente gründen. Die FLECK'sche Methode (Jpr. **97**. 303) ist umständlich geht stets ein nicht unerheblicher Teil von Co in Lsg. — Bei C. KÜNZEL's (ibid. 496) Titriermethode mit Kaliumsulfid scheinen die entstandenen Sulfüre gar t einer konstanten Formel RS zu entsprechen.

C. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Phosphorsäureverbb. beider Metalle gründen. Unter den von FRESENIUS angegebenen Bedingungen (ZA. **19**. 196) gelingt es, nach der von PH. DIRVELL (Cr. **89**. 903) ausgearbeiteten Methode befriedigende Resultate zu erzielen. Die CLARK'sche Modifikation (ChN. **48**. 262) fördert das DIRVELL'sche Verfahren nicht.

D. Trennungs- u. Bestimmungsmethoden der beiden Elemente mit verschiedener Grundlage. Hier werden die Methoden von FISCHER (POGG. Annal. **72**. 474), DEMARÇAY (BPar. **32**. 310), W. SKY (ChN. **18**. 201), W. CLARKE (ibid. **20**. 154), GIBBS, sowie von ILINSKY u. v. KNORRE (B. **18**. 699) kritisiert. Letzteres Verfahren giebt bei nicht zu grofsen Co-Mengen recht gute Resultate; die Co-Rk. ist bedeutend empfindlicher wie die FISCHER'sche Nitrit-Rk. Ein Glühen mit Oxalsäure oder im schwachen Sauerstoffstrome ist unbedingt nötig, namentlich wenn die Co-Menge grofs ist. Bei der v. KNORRÉ'schen Bestimmung wird stets etwas zu wenig Co u. zu viel Ni gefunden. (Mitt. pharm. Inst. Erlangen. 2. Heft 135—64.) PROSKAUER.

E. Brugnatelli, *Einfache und sehr empfindliche Methode zur Auffindung des Quecksilbers in organischen Flüssigkeiten und vor allem im Harn.* Vf. säuert 50 bis 100 ccm der auf Hg zu prüfenden Fl. mit HCl schwach an, fügt metallisches Cu hinzu, schüttelt gut um und wäscht später das Cu mit W. Sodann bringt er das Metall in ein Glasschälchen zugleich mit einem Porzellanscherben, auf welchen ein Tropfen einer ca. 1%igen Chlorgoldlsg. gegossen worden war, bedeckt das Ganze mit einem Uhrglas und erhitzt auf dem Wasserbade. Ist Hg zugegen, so reduziert dies das $AuCl_3$, und es ergeben sich alsdann auf dem Porzellanscherben blauviolette Linien, Flecken oder Ringe von metallischem Au. Mit diesem Verfahren läfst sich noch $^1/_{10}$ mg Hg in 1000 ccm Fl. nachweisen. Harn ohne Hg gab die Rk. nicht. (Gz. **19**. 418—21. 24/7. Pavia.) BORNTRÄGER.

M. Benoit, *Bestimmung des Kupfers im Kupfervitriol des Handels.* Vf. benutzt zur Bestimmung des Kupfers eine Milchzuckerlsg. von bestimmtem Gehalte. Dieselbe wird dargestellt, indem man genau 9 g reiner Laktose zu 1 l Fl. löst. Es werden ferner 4 g des zu untersuchenden und gepulverten Kupfervitriols genau abgewogen und in 20 ccm heifsem W. gelöst. In einer anderen Schale löst man durch leichtes Erwärmen 10,0 g weinsaures Natronkali und 8,0 g Ätznatron in 60 ccm W. auf. Die beiden Lsgg. werden nach dem Erkalten gemischt und auf 100 ccm aufgefüllt. Bei der Bestimmung werden 25 ccm (= 1 g reinen Kupfersulfats oder 0,25 g metallischen Kupfers) der Kupferlsg. angewandt und wie gewöhnlich titriert. 1 ccm der Normalzuckerlsg. entspricht 1 mg metallischem Kupfer und 4 mg reinem Kupfersulfat; man braucht demnach nur die Zahl der zur Reduktion verbrauchten Kubikzentimeter mit 400 zu multiplizieren, um den Gehalt an reinem Kupfersulfat in Prozenten zu erhalten. (Rep. de Pharm. **45**. 337; ChZ. **13**. Rep. 245.) ARENDT.

Frank Johnson, *Über die Fällung von Kupfer als Sulfocyanid bei der Analyse.* Man löst das Erz in einer geeigneten Säure, verdampft deren Überschufs gröfstenteils, nimmt mit W. auf, setzt Rhodanammon hinzu und Zinnchlorür, bis Entfärbung der bei Ggw. von Eisen stark gerötenten Lsg. eingetreten ist. Man sammelt das Kupferrhodanür auf dem Filter, wäscht einmal mit einprozentiger Salzsäure aus und löst es in einem Gemische aus 1 HNO_3, 1 HCl und 4 W. Nachdem die roten Dämpfe verschwunden sind, versetzt man mit NH_3 und titriert mit Cyankalium. Die Cyankalilsg. stellt man auf eine gewogene Menge Kupfer ein, die man auf gleichem Wege gel., gefällt und wieder gel. hat. Man kann auch die Lsg. des Kupferrhodanürs mit Schwefelsäure eindampfen und den Rückstand mit W. aufnehmen und elektrolysieren. Eine andere Methode besteht darin, das Rhodanür mit einer Lsg. von Ferrisulfat zu behandeln, in welcher es ll. ist. Die Lsg. wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganat titriert, bis die rote Farbe der Lsg. verschwindet und in die blaue

des Kupfersulfates übergeht. Bei der Oxydation mit Permanganat entwickeln sich Blausäuredämpfe. (JSI. 8. 603—4. Nottingham-Sect. 31/8.) BODLÄNDER.

John Berry Haycraft und **R. J. Williamson**, *Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaleszenz des Blutes.* Wie ZUNTZ gezeigt hat, kann die Rk. des Blutes erkannt werden mittels gut glasierten Lackmuspapieres. Es mifslang den Vff., ebenso gute Resultate mit Kochenille, Curcuma, Eosin, Alizarin u. Phenolphtaleïn zu erhalten. Den Gebrauch des Lackmus den anderen Farbeproben vorziehend, verfolgten die Vff. den Plan, die Konzentration der zu benutzenden Säuren zu graduieren. Sechs oder sieben Papierstreifen mit Lackmuspräparat und von verschiedenem Säuregehalte wurden benutzt. Mit dem stark säurehaltigen Papiere giebt nur Blut von starker Alkaleszenz eine Rk., während weniger säurehaltiges Papier mit Blut von geringerer Alkaleszenz reagiert und so stufenweise weiter. Der Wert dieser Papiere läfst sich leicht bemessen, indem man sie in einer Ätzkalilsg. probiert. Es ist vorzuziehen, die Papiere trocken in Petroleum zu tauchen u. dann vollständig zu glätten. (CPh. 1889. 222. 17/8.) SACHSSE.

A. J. Swaving u. **A. Hilger**, *Das Verhalten der Chinabasen gegen Xylol und das Mayer'sche Reagens.* Die Löslichkeit der Chinaalkaloide in Xylol (K. 136—139°, Gemenge von p- u. m-Xylol) war die folgende:

1 Tl. Chinin löst sich bei 15° in 909 Tln. Xylol,
„ Chinin löst sich bei 138° in 155 Tln. Xylol,
„ Cinchonin löst sich bei 15° in 7407 Tln. Xylol,
„ Cinchonin löst sich bei 138° in 170 Tln. Xylol,
„ Chinidin löst sich bei 15° in 211 Tln. Xylol,
„ Chinidin löst sich bei 138° in 8 Tln. Xylol,
„ Cinchonidin löst sich bei 15° in 2222 Tln. Xylol,
„ Cinchonidin löst sich bei 138° in 7.8 Tln. Xylol.

Die MAYER'sche Lsg. (13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ in Liter W.) verhält sich wie folgt:

1 ccm der Lsg. entspricht 0,0106 Chinin,
„ „ „ „ 0,0092 Chinidin,
„ „ „ „ 0,0079 Cinchonin,
„ „ „ „ 0,0091 Cinchonidin.

(Mitt. pharm. Inst. Erlangen. 2. Heft. 282.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in lebenden Pflanzenzellen.* Zum mikrochemischen Nachweis des Superoxyds hat sich Vf. vor mehreren Jahren des Eisenvitriols entweder allein oder in Verb. mit Jodkalium u. Stärke bedient. In keinem Falle wurde indes Superoxyd beobachtet. Von PFEFFER ist die Beweiskraft dieser Verss. geleugnet, weil die Reagenzien in die lebende Zelle nicht eindringen. Vf. verweist dem gegenüber auf seine Arbeit über die Wirkung oxydierter Eisenvitriollsg. auf lebende Pflanzenzellen (s. in Nr. 16), welche zeigt, dafs in der That ein Eindringen stattfindet. (Bot. 7. 275—76. 25/8.) SACHSSE.

Nachweis des Saccharins. Für diesen Zweck wird von den französischen Zollbehörden den ihnen unterstellten Laboratorien folgendes Verfahren empfohlen. Man bringt 20 g der zu untersuchenden Substanz mit dem gleichen Volum W. in eine Flasche und schüttelt, um zu mischen. Dann läfst man in das Gemisch 5 Tropfen Schwefelsäure fallen, rührt um und setzt ein dem Gemenge gleiches Volum Ä. hinzu. Vorsichtiges Schütteln damit, um die Emulsion zu vermeiden. Nach einiger Ruhe trennt man den Ä., verdampft denselben in einer Porzellanschale und prüft den Rückstand auf den Geschmack, der zuckerartig ist, wenn Saccharin vor-

handen. Weitere Vorschriften sind selbstverständlich, z. B. die Warnung vor dem A. wegen der Feuergefährlichkeit. (JPCh. [5.] **20**. 164—65. 15/8.) SACHSSE.

L. Mathieu und **J. Morfaux**, *Das Phanofuchsin.* Vff. haben ein Verfahren zum Nachweis des Fuchsins und anderer Steinkohlenfarben im Wein angegeben und die dazu notwendigen Apparate und Reagenzien in einem tragbaren Kästchen vereinigt, welches sie mit dem obigen Namen bezeichnen. Das Verfahren selbst besteht darin, daſs man in den Wein einen Büschel reiner Seide eintaucht, welches vorher der Einw. eines Bades von $^1/_{10}$ Salpetersäure unterworfen worden ist. Nach 5 Minuten langem Eintauchen bei Abschluſs der Luft bringt man den Seidenbüschel in W. dem einige Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von Bleiacetat zugesetzt sind. Die Farbe des natürlichen Weinen geht in Grün über, während die Steinkohlenfarbstoffe ihre eigentümliche Farbe behalten. (JPCh. [5.] **20**. 187. 15/8.) SACHSSE.

L. Sostegni, *Über die Auffindung der fremden Farbstoffe im Weine.* Vf. hat bei Anwendung der von ihm (**89**. I. 550) beschriebenen Methode häufig gefunden, daſs Weine, namentlich apulische, bei der Oxydation mit KOH in der Kälte solche Mengen orangeroter Materie bildeten, daſs 24 Stunden nicht zur Zers. derselben ausreichten, sondern 48 erforderlich waren. Auſserdem behielten die Pergamentpapierscheiben am Rande eine leichte orangegelbe Färbung, die allerdings an der Luft und namentlich am Sonnenlichte sich mit der Zeit völlig entfärbten, während die aufgenommenen Teerfarben unverändert blieben. Trotzdem kann jene Färbung bisweilen zu Irrtümern Anlaſs geben.

Zur Vermeidung dieser Miſsstände muſs weniger KOH angewandt und in folgender Weise verfahren werden:

25 ccm roten Weines werden mit 5%iger Kalilauge bis zur Grünfärbung und sodann mit noch weiteren 2—3 Tropfen versetzt. Das Ganze läſst man wenigstens 12 Stunden an der Luft stehen, gieſst sodann in die früher beschriebenen Faltenfilter von Pergamentpapier, welche zu $^3/_8$ in W. eingetaucht werden, läſst 12 oder bei jungen Weinen 24 Stunden stehen, bis die grüne Färbung völlig verschwunden, und die Fl. im Filter gelblich geworden ist, wäscht die Filter gut und läſst sie trocken werden. Bei reinen Weinen ist alsdann das Filter gelblich gefärbt, bisweilen auch bräunlich. Bei verfälschten Weinen resultierten dagegen mehr oder weniger intensive Färbungen.

Da aber auch die so modifizierte Methode nicht auf Fuchsin und andere basische Farbstoffe anwendbar ist und auſserdem viel Zeit beansprucht, so behält Vf. sie als Vergleichsprobe bei, schlägt aber als viel praktischeres Verfahren die folgende Abänderung der Methode von KÖNIG zur Aufsuchung des Fuchsins vor. Diese Modifikation erlaubt die Anwendung des Verfahrens auch für den Nachweis der anderen, gewöhnlich zur Weinfälschung benutzten Farbstoffe, sie ist leichter ausführbar und für den Nachweis des Fuchsins sehr empfindlich. 25 ccm Wein werden mit konz. NH_3 bis zum Erscheinen der grünen Farbe und dann noch mit 2 Tropfen davon versetzt, sodann legt man einen weiſsen Wollfaden hinein, läſst wenigstens 12 Stunden stehen, wäscht die Wolle gut aus, bringt sie in ein weites Reagenzglas, bedeckt mit W. und säuert mit Essigsäure leicht an. Bei reinen Weinen resultiert die Wolle völlig weiſs, während bei verfälschten Weinen die Wolle mehr oder weniger rot wird. In dieser Weise lieſs sich noch 1 g Fuchsin in 1 hl Wein sicher nachweisen. Auch die Eosine, das Safranin, Bordeauxrot, Biebricher Rot etc. sind in dieser Weise gut nachweisbar, weniger gut die Vinoline, welche schwer von der Wolle fixiert werden. Es empfiehlt sich, die Wolle recht lange mit der Fl. in Kontakt zu lassen, namentlich bei dunklen Weinen, weil alsdann der natürliche Farbstoff vollständiger zers. wird. (Staz. **16**. 742—44. Juni. [20/6.].) BORNTRÄGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 15. 12. Oktober.

62. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Heidelberg.

Abteilung für Chemie.

Sitzung vom 20. Sept. 1889.

Jeserich, Berlin, *Mitteilungen aus der Gerichtspraxis.* (*I. Mitteilung.*) Es wird auf die Schwierigkeit hingewiesen, bei Untersuchung von Leichen den Nachweis einer Vergiftung durch Alkaloide zu führen, da die Leichenalkaloide oft ganz ähnliche Farbenreaktionen geben, wie sie z. B. vom Veratrin, Strychnin bekannt sind. Der Geschmack wurde bei den Leichenalkaloiden rein brennend, ähnlich wie Veratrin, gefunden; der Geruch ist ein jasminartiger. Goldchlorid u. Platinchloridreaktionen erhält man bei allen Leichen. Bei einer Leiche, welche sicher kein Strychnin etc. enthielt, wurde ein Präparat erhalten, welches beim Eindampfen mit Salzsäure sich, wie Veratrin, rot färbte und bei weiterem Zusatz von konz. Schwefelsäure keine Rk. gab; als aber noch ein Kryställchen Kaliumdichromat hinzugefügt wurde, trat die vollständige Strychninreaktion in allen Nuancen auf. Ein sicheres Unterscheidungsmerkmal aber giebt es, indem bei der Injection von nur 0,1—0,01 mg Strychnin in Fröschen die Tetanuskrämpfe auftreten, was bei den Leichengiften nicht der Fall ist. Es müssen also stets Tierversuche angestellt werden. WACHTER.

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

H. Fresenius, Wiesbaden, *Über die Berliner Soolquellen.* Zu der vor zwei Jahren erbohrten Soolquelle im Admiralsgartenbad in Berlin, welche einen Chlornatriumgehalt von 3% zeigte, sind nun weitere vier Quellen gekommen, die Soolquellen „Louise", „Paul I", „Bonifacius" und „Martha". Von diesen sind die beiden ersten bereits ausführlich analysiert, während von den beiden letzten bis jetzt nur orientierende Analysen vorliegen. Die Bestimmungen geschahen in der im Lehrbuche von FRESENIUS angeführten Weise. Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dafs die Soolquelle im Admiralsgartenbad einen mittleren Gehalt an NaCl (26,72 in 1000 Gew.-Tln.), $CaCl_2$ (0,52) und Chlormagnesium (0,64) und ferner einen erwähnenswerten Gehalt an Bromnatrium (0,02), Jodnatrium (0,0006), mäfsige Mengen von schwefelsaurem Kalk (0,30) und doppeltkohlensaurer Magnesia (0,37), ferner eine geringe Menge doppeltkohlensauren Eisenoxyduls (0,01) und freier Kohlensäure (0,01) enthält. Aus der Analyse der Soolquelle „Louise" ergiebt sich, dafs dieselbe etwas ärmer an gelösten Bestandteilen überhaupt und besonders an Kochsalz (23,65 in 1000 Gew.-Tln.) als die im Admiralsgartenbad erbohrte Soolquelle, aber im allgemeinen der letzteren doch sehr ähnlich ist. Dieses gilt namentlich hinsichtlich des Gehaltes an wertvollen Nebenbestandteilen. Die Soolquelle „Louise" steht in vieler Hinsicht den berühmten Quellen von Kreuznach und Nauheim nahe. Beide Quellen sind daher für die Verwendung zu Soolbädern, sowie zur Gewinnung von Badesalzen und Mutterlaugen geeignet, und tritt somit Berlin in die Reihe der Soolbäder, da auch schon die nötigen Bauten vollendet sind. Zum Schlusse überreichte FRESENIUS die über die obigen Quellen erschienenen gedruckten Mitteilungen. WACHTER.

Rud. Weber, Berlin, *Über den Einfluſs der Zusammensetzung des Glases auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften.* Das Glas zeigt bei der Benutzung

im Laboratorium häufig grofse Unzuträglichkeiten, indem es leicht durch Säuren zersetzt wird, und Entglasung stattfindet. Es wird trübe und giebt an W. Kalkteile ab; so scheiden sich in Büretten, welche mit Kaliumpermanganat oder anderen Fll. gefüllt sind, krystallinische Massen aus. Ein einfaches Prüfungsmittel auf die Güte des Glases besteht darin, dafs man unter einer Glasglocke das Stück Glas über konz. rauchende Salzsäure legt, durch deren Dämpfe schlechtes Glas in 24 Stunden ebenso stark angegriffen wird, wie sonst von Fll. in einem Jahre. Es wird trübe, während gutes Glas vollständig intakt und klar bleibt. Die Trübung beruht auf der Bildung von Chloriden. Dieses Verfahren läfst sich bei allen Formen des Glases anwenden. Als speziellen Fall erwähnt WEBER die Deckplättchen zu mikroskopischen Präparaten, welche oft aus weichem Glase hergestellt sind und durch ihre Zers. die Präparate verderben. Es kommen zwei Sorten dieser Gläschen vor, und verdienen die englischen Deckplättchen den Vorzug. Dieselben haben eine Stärke von 0,08—0,1 mm. Am widerstandsfähigsten ist ein Glas von der Zus.: 6 SiO_2, 1 CaO, 1 Na_2O. Sehr schlechtes Glas, welches von Salzsäuredämpfen schon nach einer Stunde sichtbar angegriffen worden war, hatte die Zus.: 13 SiO_2, 1 CaO, 3 Na_2O. Ä. greift Glas stark an. Enthält der Ä. W., so bilden sich Hydrosilikate; deshalb sieht man in den Apotheken die Flaschen mit ätherischen Lsgg. oft ganz trübe. A. thut dieses nicht. Gutes Glas ist deshalb gerade für diese Zwecke erforderlich. Das Glas entglast auch beim Biegen von Röhren, indem es bei Mangel an Thonerde sehr leicht krystallisiert. Thonerde bildet für das Glas eine Mutterlauge, besonders inbezug auf den Kalkgehalt derselben. Thermometerglas soll nach WEBER nicht gleichzeitig Kalium und Natrium enthalten, wenn man es bis 360° verwenden will. Das beste Thermometerglas enthält: 6 SiO_2, 1 CaO, 1 K_2O.

Aus der an diesen Vortrag sich anreihenden Diskussion ergab sich, dafs in Thüringen jetzt nach Einführung des Resistensglases bessere Thermometer fabriziert werden, dafs die deutschen Deckgläser 3% CaO weniger als die englischen, und dafs die letzteren stets eine bedeutende Menge Blei enthalten. WACHTER.

C. Willgerodt, Freiburg i. B., *Über Darstellung gasiger u. wässeriger Bromwasserstoffsäure.* Nach dem vom Vortragenden beschriebenen Verfahren ist man imstande, einen ruhigen konstanten Strom von Bromwasserstoffgas zu erhalten, und läfst sich der hierzu nötige einfache Apparat wie ein Schwefelwasserstoffapparat benutzen. Der Apparat besteht zunächst aus einer zweifach tubulierten WOULFFE'schen Flasche, welche zur Hälfte mit Bzl. oder Toluol gefüllt ist. In diese Fl. reicht die Röhre eines mit Brom gefüllten Tropftrichters. Läfst man nun das Brom zufliefsen, so entwickelt sich Bromwasserstoffgas, welches durch eine gebogene Röhre in eine zweite mit Paraffin beschickte, zweifach tubulierte WOULFF'sche Flasche geleitet und hier von Benzoldämpfen gereinigt wird. Schliefslich gelangt das Gas durch ein auf den zweiten Tubulus senkrecht stehendes Kühlrohr in eine Gasröhrenleitung und kann nun entweder in diesem Zustande verwendet werden, oder man leitet dasselbe in W., um wss. Säure zu erhalten. WACHTER.

Abteilung für Instrumentenkunde.

Sitzung vom 18. Sept. 1889.

Hermann Rohrbeck, Berlin, *Über Wärmeregulatoren.* Das exakte Funktionieren der Wärmeregulatoren, welche auf der Spannkraft der gesättigten Dämpfe leicht sd. Fll. beruhen, wird durch die Luftdruckschwankungen beeinflufst. Um die daraus resultierenden Temperaturdifferenzen zu eliminieren, benutzt der Vortragende die

Elektrizität. Der Regulator in der von LOTHAR MEYER angegebenen Form wird vollkommen luftdicht durch eine Stopfbüchse mit einem beweglichen Metallstempel verschlossen. Derselbe steht mit einer Klemmschraube in leitender Verb., während eine zweite Klemmschraube mit einem isolierten Draht verbunden ist, der in den unteren Teil des Regulators hineinreicht. Die Stopfbüchse hat oben eine becherförmige Erweiterung zur Aufnahme von Quecksilber, um um den Stempel einen absolut luftdichten Verschluſs herzustellen.

Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so schiebt man den Stempel so weit hinein, daſs ein an ihm befindlicher Platinstift die Quecksilberkuppe berührt. Dadurch wird ein Strom geschlossen, welcher die Gaszufuhr zur Heizflamme elektromagnetisch reguliert. Das Gas geht zu dem Zwecke in eine Büchse, von der es dann erst zum Brenner gelangt; sobald der Strom geschlossen wird, wird die Ausströmungsöffnung durch einen Anker abgesperrt. Damit die Flamme indessen nicht erlischt, befindet sich noch eine Zweigleitung an der Büchse, welche durch einen Hahn reguliert werden kann, um für die verschiedenen Temperaturen die Notflamme regulieren zu können.

Hat man eine derartige regulierbare Notflamme nicht, so bekommt man bei niedrigen Temperaturen leicht eine Überhitzung im Apparate, dessen Temperatur konstant gehalten werden soll, während man für hohe Temperaturen, wenn die Notflamme sehr klein ist, zu heftige Wasserströmungen im Bade erhält. Es empfiehlt sich daher, bei diesem Regulator die Notflamme so groſs als möglich einzustellen, um die Wasserströmungen zu vermeiden. Alsdann gelingt es, Tage und Wochen lang die Temperatur bis auf $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten.

Bezüglich der Regulatoren, welche durch die Spannkraft des Dampfes die Gaszufuhr regulieren, bemerkt der Vortragende ferner noch, daſs dieselben lediglich Druckregulatoren seien, nicht aber Wärmeregulatoren, indem häufig, wie der Vortragende sich überzeugt hat, die Temperatur des W. eine andere ist, als dem Dampfdrucke entspricht. Da leicht eine Überhitzung des Dampfes stattfindet, wird die Temperaturangabe dieser Apparate einigermaſsen illusorisch. —*

Sitzung vom 20. Sept. 1889.

Georg W. A. Kahlbaum, Basel, *Über eine sehr einfache Quecksilberluftpumpe nach dem Sprengel'schen Systeme.* Die Quecksilberluftpumpe ist nach dem SPRENGEL'schen Prinzip konstruiert und will den Hauptübelstand, den die SPRENGEL'sche Pumpe zeigt, und der, wie SPRENGEL in seiner Originalarbeit, und nach ihm BESSEL-Hagen richtig betont, darin besteht, daſs die Verdünnung so langsam fortschreitet, und weiter gleichzeitig das Hauptübel der Luftpumpen von BABOS, GIMMINGHAMS und TÖPLERS, groſse Zerbrechlichkeit, Schwierigkeit der Reinigung und auch Kostspieligkeit, durch Einfachheit der Anordnung und durch geringen Quecksilberverbrauch umgehen.

Der Mangel in der SPRENGEL'schen Konstruktion liegt darin, daſs beim schnellen Arbeiten das Quecksilber sich in dem Fallrohre staut, wie das ebenfalls SPRENGEL schon betont, und daſs infolge dessen nicht mehr Luft heruntergerissen wird. Dieser Fehler wurde auf die denkbar einfachste Weise dadurch vermieden, daſs in dem Zuflusrohre des Quecksilbers, wie man das auch bei den kleinen Wasserpumpen nach SPRENGEL gethan, ein Rohrstück eingeschmolzen wurde, dessen lichte Weite um weniges geringer ist, als die lichte Weite des Fallrohres. Es kann demnach niemals mehr Quecksilber zufliefsen, als abzufliefsen vermag, und kann demnach der Experimentator beliebig schnell arbeiten. Die Pumpe wird von CARL KRAMER in Freiburg i. B. und Dr. GEISSLER Nachf. in Bonn hergestellt. —*

Lummer, Berlin, *Über ein neues Kontrastphotometer.* Bei diesem von LUMMER und BRODHUN konstruierten Photometer wird nicht, wie bei dem früher (**89.** I. 457) be-

schriebenen „Gleichheitsphotometer" auf das Verschwinden eines Feldes in einem anderen geachtet, sondern auf gleichen Kontrast. Die Einstellung ist also dadurch charakterisiert, dafs die Helligkeitsgrenze zweier Felder dieselbe ist, wie diejenige zweier anderer Felder. Es wird gezeigt, wie bei dem aus zwei rechtwinkeligen Glasprismen bestehenden Glaswürfel des früheren Photometers durch geeignete Behandlung der Hypotenusenfläche des einen Prismas vier Felder hergestellt werden, von denen die beiden inneren gegen die äufseren gleichviel kontrastieren. Dieses Kontrastphotometer geht durch Fortnahme zweier Glasplatten ohne weiteres in ein Gleichheitsphotometer über, bei dem die vier Felder in ein einziges, gleich helles Feld übergehen. Die Überlegenheit dieses neuen Prinzips über die früher angewendeten läfst sich leicht erkennen und experimentell bestätigen. Es hängt die Empfindlichkeit der Einstellung aufserdem von der Stärke des Kontrastes ab; ist der mittlere Fehler einer Einstellung bei 4% Kontrast gleich 0,22%, so steigt derselbe mit wachsendem Kontrast. Bei 18% Kontrast wird der Fehler 0,8%, also gröfser. Auch bei dem Gleichheitsphotometer des Vortragenden. Bei der Verwendung eines Photometers in der Praxis ist aber nicht allein die Genauigkeit mafsgebend, mit der gearbeitet, sondern auch seine Brauchbarkeit bei der Vergleichung verschieden gefärbten Lichtes. Die noch nicht abgeschlossenen Verss. haben als brauchbares Kriterium bei der Vergleichung blauen und roten Lichtes den Umstand ergeben, dafs im Moment der Gleichheit die Grenzen zwischen den verschieden farbigen Feldern verschwinden.

NERNST.

Apparate.

M. Bömer, *Über ein einfaches Wassergebläse.* Das von BEUTELL angegebene Wassergebläse (**88.** 61) verändert Verf. dahin, dafs er bei F das Steigerohr D anbringt, aus welchem das W. durch den Trichter E abfliefst. Dadurch wird bewirkt, dafs sich der Cylinder immer bis zum gleichen Niveau füllt und dafs der Apparat auch bei wechselndem Wasserdruck ohne besondere Aufsicht angewandt werden kann. Das Gebläse ist von C. GERHARD in Bonn zu beziehen. (ZAng. 1889. 390.) BODLÄNDER.

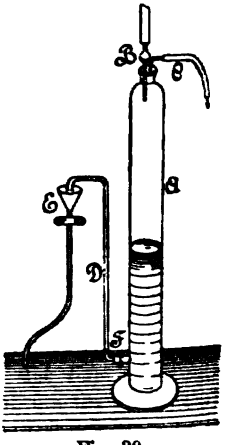


Fig. 39.

G. Hüfner, *Über ein neues Spektrophotometer.* Vor einigen Jahren (Jpr. **16.** 301) hat Vf. ein Photometer zu Zwecken der quantitativen Spektralanalyse beschrieben, dessen Spalt zur einen Hälfte gewöhnliches, zur anderen polarisiertes Licht erhielt. Mittels eines drehbaren Nikols wurde die Intensität des letzteren dem ersteren gleichgemacht. Einige Übelstände des älteren Apparates (zu kleine Lichtintensität, schwierige Orientierung über das untersuchte Spektralgebiet) sind in der nun beschriebenen neuen Konstruktion vermieden.

Das Prinzip derselben besteht im Folgenden: Das eine Lichtbündel durchsetzt den oberen Teil des Absorptionskästchens, ein Rauchglas, um an Intensität verkleinert zu werden und einen mit zwei planparallelen Flächenpaaren versehenen Flintglaskörper, um schliefslich in die untere Spaltfläche des Kollimatorrohres eines Spektralapparats zu gelangen. Das andere Lichtbündel durchsetzt den unteren, vom SCHULZschen Glaskörper erfüllten Raum des Absorptionskästchens, einen polarisierenden Nikol

u. die beiden andern Flächen des Flintglaskörpers, so daſs er in die obere Spalthälfte einmündet. Es ist so erreicht, daſs man in beiden Spalthälften bei geeigneter Einstellung des Fernrohrs die FRAUNHOFER'schen Linien gleichzeitig und gleich scharf sieht, und daſs die obere Grenzfläche des SCHULZ'schen Körpers innerhalb einiger Millimeter auf u. ab verschoben werden kann, ohne daſs die Trennungslinie der beiden Spalthälften aufhört, als sehr zarte Horizontallinie zu erscheinen. Der Bruchteil von polarisierten Licht, welcher sich bei der angedeuteten Anordnung unvermeidlich auch dem ersteren Lichtbündel beimischt, wird durch geeignete Wahl der Winkel des Flintglaskörpers eliminiert. Das analysierende Nikol, durch dessen Drehung die beiden Spalthälften auf gleiche Lichtintensität gebracht werden, befindet sich zwischen Prismen und Okular und wird so einer bequemen Einstellung seitens des Beobachters zugänglich gemacht. Die Drehung desselben ändert bei obiger Anordnung nur die Intensität der unteren Spalthälfte nach dem Cosinusquadratgesetz, während die Lichtstärke des ersteren, vom polarisierten Lichte befreiten Lichtbündels hierdurch nicht beeinfluſst wird. Inbetreff der Einzelheiten der Konstruktion sei auf die Zeichnung des Originals verwiesen. Bei einer mit grünem Lichte angestellten Versuchsreihe betrug der wahrscheinliche Fehler der Einzelbestimmung $^1/_{143}$—$^1/_{167}$. (ZP. **3.** 562 bis 71. 28/6. [April] Tübingen.) NERNST.

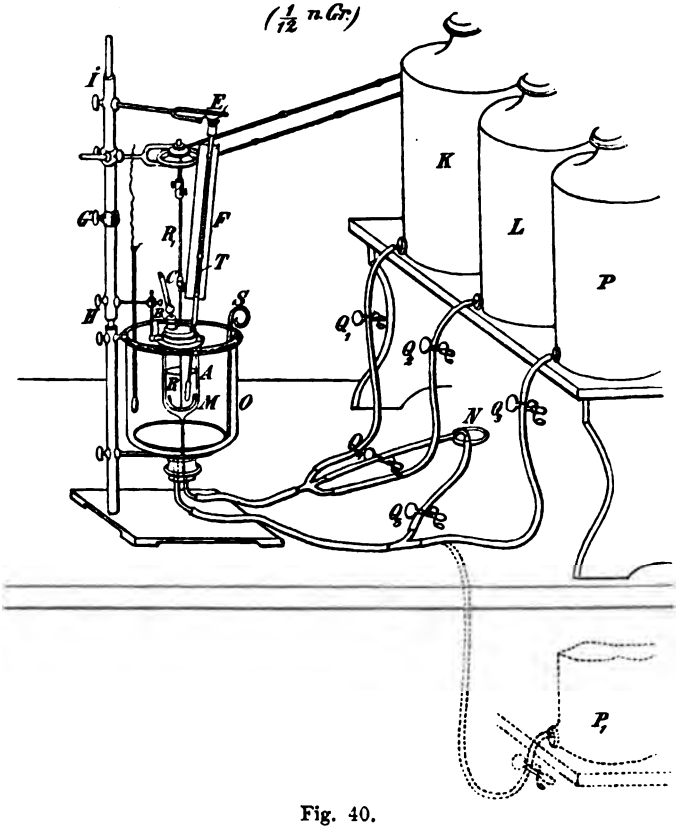


Fig. 40.

Nic. von Klobukow, *Apparat für kryoskopische Untersuchungen.* Die Totalansicht desselben zeigt Fig. 40. Das Gefriergefäſs *A* (Fig. 42) ist durch einen weichen

Gummistopfen verschlossen; drei auf einem Durchmesser desselben angebrachte Öffnungen gestatten einem aus Platin gefertigten Rührwerk R, einem Thermometer T und d zum Einbringen der Substanz, sowie zum Einleiten des Gefrierens dienenden Röhre den Durchgang. Das Rührwerk erhält, getrieben durch einen Motor mit ei Tourenzahl von 2—300 pro Minute, das Lösungsmittel in aufsteigender, wirbelnd Bewegung; als Thermometer dient das von BECKMANN angegebene (88. 1045). D Gefriergefäfs ist zunächst von einem weiteren Gefäfs M umgeben; da dasselbe nic nur als Luftmantel, sondern auch zur schnelleren Abkühlung bez. Erwärmung d Gefriergefäfses dienen soll, so kommuniziert es mit den beiden erhöht aufgestellt Flaschen K und L von je 5 l Inhalt (Fig. 40), die kaltes bez. warmes W. enthalte und kann schliefslich auch mit der Wasserleitung N in Verb. gesetzt werden. D Mantelgefäfs ruht innerhalb eines dritten zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit bestimmt Gefäfses O, welches seinerseits mit der verstellbaren Flasche $P(P_1)$ u. mit N ebenfalls mittelst durch Quetschhähne verschliefsbarer Gummischläuche kommuniziert und den Rührer s enthält. Das Einzelne in der Anordnung dieser Gefäfse zeigt Fig. 42; mittelst der Platinhülse D, in welcher die Axe RCR des Rührers rotiert, wird ein so vollkommener Abschluſs der im Innern des Gefriergefäfses befindlichen Luftschicht erzielt, daſs die Verdunstung bez. Wasseranziehung des Lösungemittels sich auf ein Minimum reduziert. Das Mantelgefäfs M ist von einem lose

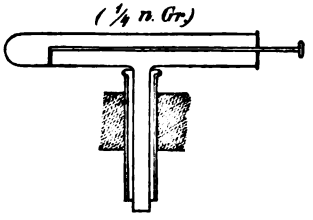


Fig. 41.

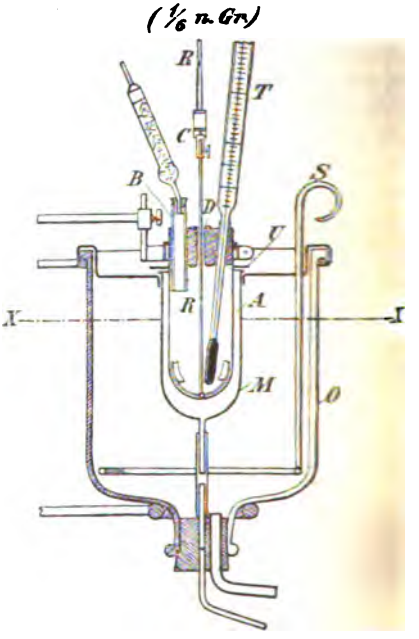


Fig. 42.

aufgesetzten Flachring aus Blei U bedeckt, so daſs die von unten aus den Flaschen K oder L einströmende Fl. frei nach O ablaufen kann.

Zur Einbringung fl. Substanz dient die von BECKMANN vorgeschlagene Pipette; zur Einführung fester Körper dient die in Fig. 41 abgebildete und ohne weiteres verständliche Vorrichtung; ein solches Wägeröhrchen fertigt man sich aus einer dünnwandigen Eprouvette; sein Gewicht nebst Schaufelstab beträgt kaum 15 g.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung ist bei Anwendung von Eisessig folgende: Das Gefäfs A wird mit 100 g Lösungsmittel beschickt, der Rührer in Thätigkeit gesetzt und zur Abkühlung O mit Kühlwasser gefüllt, dessen Temperatur 5—6° unter dem Gefrierpunkt des Lösungsmittels liegt. Gleichzeitig füllt man aus L auch den Mantelraum mit W., dessen Temperatur dem Gefrierpunkte nahe liegt. Nachdem man die Abkühlung so bis in die Nähe desselben rasch hat vor sich gehen

lassen, wird M mittelst Q_4 entleert und zu geeigneter Zeit das Gefrieren mittelst Einführung einer minimalen Menge von erstarrten Lösungsmittel eingeleitet, wobei Vf. folgenden Kunstgriff anwendet. Ein Tropfen des Lösungsmittels bringt man in einer dünnwandigen Kapillare zum Gefrieren und bewahrt dieselbe innerhalb eines engen, stark abgekühlten Probirrohrs auf; durch kurzes Eintauchen der Kapillare kann so bequem und sicher im gewünschten Augenblick das Gefrieren eingeleitet werden. Nachdem dies geschehen, beschleunigt man die Geschwindigkeit der Rührvorrichtung und notiert den höchsten Stand des hierauf ein wenig ansteigenden Thermometers als Gefrierpunkt. Sodann läfst man die Kühlfl. aus O in die auf P_1 gebrachte Flasche zurücktreten und bewirkt das Auftauen des Lösungsmittels, indem man in den Mantelraum aus K passend temperiertes W. treten läfst. Vor dem Auftauen fügt man von der zu untersuchenden Substanz eine gewogene Menge hinzu und schreitet zu einer neuen Bestimmung. Unter diesen Bedingungen zählt die Überkühlung nur nach $^1/_{10}$ Graden und ist die Eisabscheidung dementsprechend eine sehr geringe.

Als ein Nachteil dieses Apparats (zu beziehen von BÖHM und WIEDEMANN in München) erscheint seine Kompliziertheit; dafür arbeitet er mit aufserordentlicher Genauigkeit, indem man mit demselben nach Vf. den Gefrierpunkt bis auf 0,001 bis 0,002° genau bestimmen und so schon mit Depressionen von nur 0,03° brauchbare Resultate erhalten kann. (ZP. **4**. 10—17. 23/7. [20/5.] Lab. München.) NERNZT.

Fig 1.

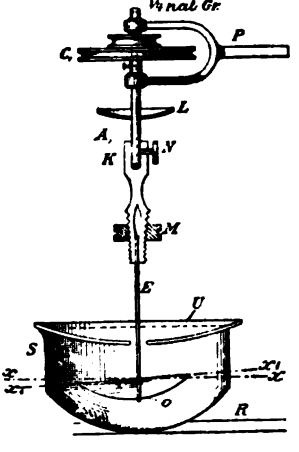


Fig. 2.

Fig. 43.

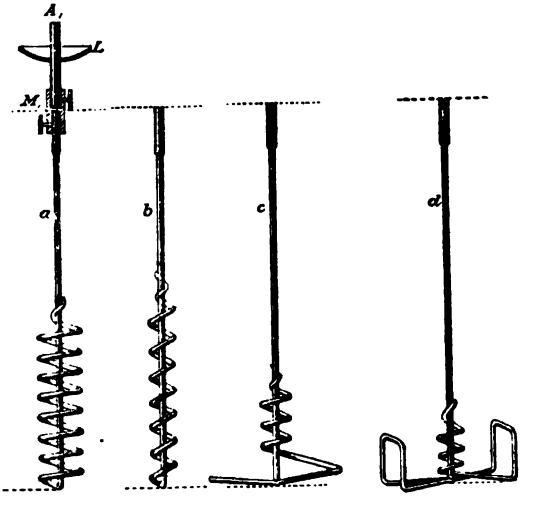


Fig. 44.

Nic. von Klobukow, *Über neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen.* Die bei der Beschreibung des „Universalstativs" für Elektrolyse (Jpr. **33**. 473) vom Vf. erwähnten technischen Schwierigkeiten zur Anbringung von Vorrichtungen zur Bewegung des Elektrolyten bei quantitativen Metallfällungen, sind gehoben. Vf. sah von der Bewegung der Fl. durch Einblasen von Luft oder anderen Gasen (L. C. LEVOIR **89**. I. 242) ab, da einerseits in manchen Fällen die Gasentwicklung am positiven

Pol zu schwach ist, und andererseits durch den Sauerstoff eine unnötige Oxyd… des Elektrolyten veranlafst wird; bei der LEVOIR'schen Vorrichtung geschieht … Fällung auch nicht innerhalb einer Platinschale, was eventuell bedenklich ist. … diesen Gründen entschied sich Vf. für mechanisch betriebene Rührvorrichtung… die sich an jedem elektrolytischen Apparat ohne Abänderung anbringen lassen. … einfachsten benutzt man die positive Elektrode selbst als Rührwerk, indem man … um die Axe in langsam rotierende Bewegung setzt. Unter Beibehaltung des Univer… stativs wird eine vertikale Treibwelle mit einer verstellbaren und einer festen Rie… scheibe angebracht. Die Treibwelle läuft unten in einem Stahllager mit Ölbehält… Von solchen Treibwellen lassen sich auf einmal mehrere z. B. an 6 Arbeitsplät… in Bewegung setzen und einzeln ausschalten, und geschieht die Bewegung durch ein… Riemenlauf ohne Ende mittels eines kleinen Doppelzylinderwassermotors „Syst… SCHALTERBRAND und MÖLLER". Durch geeignete Übertragung der Geschwindigk… der an der Treibwelle befindlichen verstellbaren Scheibe auf die C_1 (Fig. 43, 1) … sich die Geschwindigkeit an den einzelnen Plätzen zwischen den Grenzen 1:7 v… ändern. Läfst sich diese Bewegungsanlage nicht anbringen, so empfiehlt Vf. kl… transportable, durch Federuhrwerk bewegte Motoren mit vertikal angebrachten Tre… wellen, welche am besten auf einer schweren Fundamentalplatte montiert sind. D… Verbindung der positiven Elektrode mit der Rühraxe A_1 ergiebt sich aus Fig. 43, … Vertikalschnitt der Axe. Der Muff K besitzt zur Selbstzentrierung vier federn… Backen (Fig. 43, 2) mit äufserem konischen Gewinde, zum Festhalten der Elektrod… die Schraubenmutter M, zur Verbindung mit der Rühraxe die Schraube N. D… Gummischeibe L hält abfallende Verunreinigungen zurück. Die Rührwirkung ge… schieht durch schwache Neigung der Randebene der positiven Elektrode (Neigung… winkel zwischen xx und x_1x_1 etwa 5°). Der am Stativ angebrachte Träger d… Rühraxe ist von ersterem durch Hartgummi isoliert und dient als Stromleiter z… positiven Elektrode. Die Zuleitung des Stromes zur Platinschale geschieht durch … Metallmasse des Stativs. Ein Stempelrheostat u. eine Wippe mit Quecksilberkontakt… sind geeignet angebracht. Hinsichtlich der Rührvorrichtungen bei elektrisch… Apparaten mit unbeweglichen Elektroden, also mit 2 eingesenkten Elektroden, … Quecksilberelektroden etc., lassen sich vorteilhaft gläserne Rührwerke (Fig. 44, a bis d) anwenden und werden diese mit den Rühraxen durch Einkitten in Messinghülsen (Muff M_1), verbunden. Über die oft überraschenden Resultate bei Anwendung der Rührvorrichtungen wird Vf. demnächst berichten. (Jpr. **40**. 121—27. 29/7. [Juni] München. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Reginald A. Fessenden, *Schnelle Filtration.* Vf. beschreibt das Brechen eines Schnellfilters, von welchem aufserdem der Nd. leicht entfernt werden kann. Zu diesem Zweck ruht das Filter in einem scharf winkelförmig gebogenen Glasstab, an welchem es nach der Filtration aus dem Trichter herausgehoben und nach Neigen einer Seite durch Abspritzen leicht gereinigt werden kann. (ChN. **60**. 102. 30/8.) SACHSE.

Victor Hölbling, *Ein neuer Titrierapparat.* Dieser Apparat, welcher mit dem von C. KNÖFLER (**69**. I. 769) beschriebenen eine gewisse Ähnlichkeit besitzt, ist in Fig. 43, welche keiner eingehenden Beschreibung bedarf, dargestellt; nur sei erwähnt, dafs das seitlich gebogene Ende d des Rohres c etwas oberhalb des Nullpunktes endigt. Über die Handhabung des Apparates giebt der Vf. folgende Anweisung.

Nach Füllung der Flasche mit der Titerflüssigkeit wird der Quetschhahn A geöffnet und durch den Ballon D Luft in die Flasche gepreſst, wodurch die Fl. durch c in die Bürette B gedrückt wird. A wird so lange offen gehalten, bis B so weit gefüllt ist, dafs d bereits in die Fl. eintaucht. Nun wird A geschlossen, C geöffnet, die eingepreſste Luft entweichen gelassen, u. dann A unter Offenhalten von C abermals geöffnet. Durch Heberwirkung wird die Fl. bis zur Eintauchstelle von c bei d

nach *F* zurückgesaugt. Wenn jetzt durch Auf- u. Abwärtsschieben von *c* die Spitze *d* so eingetellt wird, dafs nach dem Zurückfliefsen der Flüssigkeitsspiegel in *B* genau am Nullpunkte der Teilung steht, so ist die Bürette ein für allemal eingestellt u. braucht bei zukünftiger Benutzung nur Sorge getragen zu werden, dafs man die beiden Quetschhähne *A* und *C* so lange offen hält, bis auch der letzte Tropfen in *d* emporgesaugt ist. Die Einstellung ist bei Berücksichtigung des letzten Umstandes eine vollkommen genaue. Vf. benutzt den Apparat seit längerer Zeit sehr mit Vorteil bei der Titrierung von Weinsteinen und Weinhefen und erzielt damit bei den zahlreichen täglich vorkommenden Titrationen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit eine wesentliche Zeitersparnis gegenüber dem gewöhnlich gebräulchichen Füllen der Bürette aus einer Standflasche u. Einstellung des Nullpunktes. (ZA. **28**. 431 bis 33. Budapest.) ARENDT.

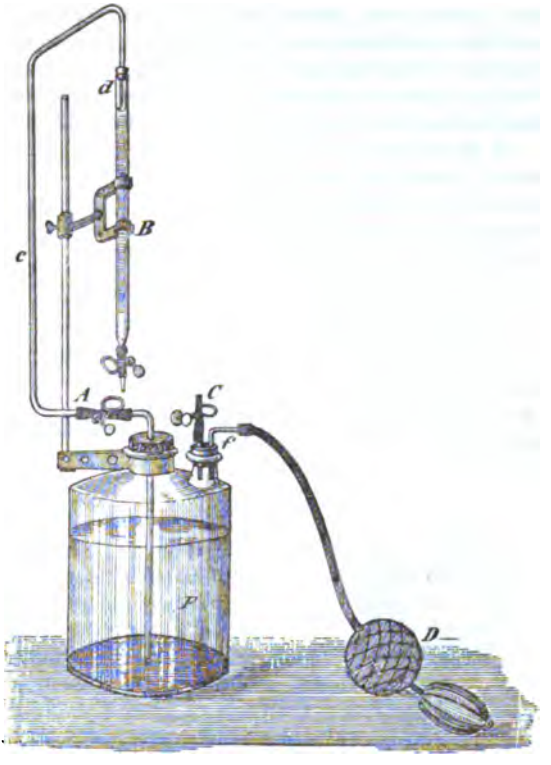


Fig. 45.

G. Th. Gerlach, *Über ein Vaporimeter zur Bestimmung der Spannkraft von Dämpfen bei der Temperatur des kochenden Wassers.* Vf. hat vor einigen Jahren (**84**. 884) ein Vaporimeter beschrieben, mit dessen Hülfe man bei allen Temperaturen die Spannkraft der Dämpfe aller Fll. bestimmen kann, auch solcher, welche höher sieden als W. Vf. bildet dieses Vaporimeter nochmals ab, wobei der Vergleich zwischen dieser Abbildung und der früheren, an zitierter Stelle gegebenen nur kleine Unterschiede ergiebt. Wir sehen hier indes von der Wiedergabe dieser Abbildung ab, weil Vf. sich nicht selbst über den wesentlichen Unterschied zwischen dem älteren und neueren Apparat ausspricht. Aus seinen Worten „Obgleich es nicht meine Absicht ist, an dieser Stelle die Einzelheiten der Handhabung des Vaporimeters zu wiederholen, welche ich ausführlich früher (der **84**. 884 zitierten Abhandlung) angegeben habe", darf man schliefsen, dafs der Apparat im Wesentlichen derselbe geblieben ist.

Die vaporimetrischen Bestimmungen der Dampfspannungen des reinen Glycerins und seiner wss. Lsgg. hat Vf. ebenfalls schon früher besprochen. Dabei hat Vf. bereits darauf hingewiesen, dafs die Spannkraft der Dämpfe aus reinem Glycerin bei der Temperatur des sd. W. ungemein gering ist, und dafs selbst eine 70%ige Lsg. bei dieser Temperatur eine so geringe Spannung der Dämpfe zeigt, dafs die Dampfentwickelung durch Druckverminderung hervorgerufen werden mufs, was gewisse

Manipulationen an dem Apparate notwendig macht, die man aber auch umgehen kann, wenn man hochprozentiges Glycerin mit einer sehr genau gewonnenen W.-Menge verdünnt. Indes darf diese Verdünnung nur so vorgenommen werden, daſs 4 Gew.-Tle. Glycerin sehr genau mit 1 Gew.-Tl. verdünnt werden, wobei man den Vorteil hat, daſs die Skala des Instrumentes bei weitem nicht mehr die Länge zu haben braucht, wie bei denjenigen Instrumenten, welche die Spannkraftserniedrigung bis zu 100%ig Glycerin angeben. Durch diese Verkürzung der Skala wird eine leichtere Handhabung des Vaporimeters erzielt. (ChJ. **12**. 331—33. 15/7.) SACHSSE.

A. Gawalovski, *Trennung ätherischer Lösungen von wässerigen Flüssigkeiten.* Ist das Voluum der ätherischen Lsg. im Verhältnis zum Gesamtvolum der Fl. nur sehr unbedeutend, so empfiehlt Vf. die Fig. 46 abgebildete Zusammenstellung, mit der man nach seiner Anweisung folgendermaſsen arbeitet. Die auszuschüttelnde Fl. wird in einen spitz zulaufenden Kolben *A* gebracht, darin mit dem Äther etc. kräftig

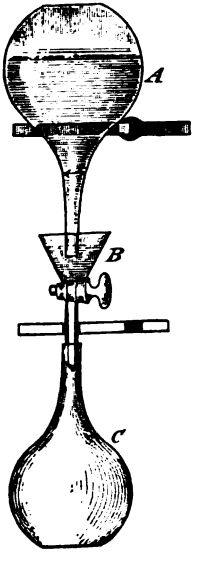


Fig. 46.

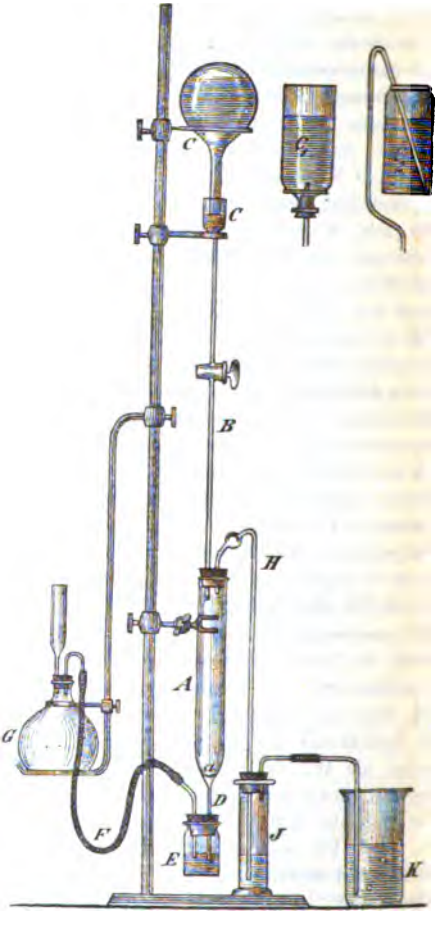


Fig. 47.

einen Filtrierring eingehängt, und ein kleiner Scheidetrichter *B* unter die Mündung gebracht. Nach vorsichtigem Öffnen der Mündung flieſst ein Teil der Lsg. in *B* ab, und von da in einem, durch Stellung des Glashahnes bequem regulierbaren Strome in *C*, während aus *A* die Fl. nur allmählich in *B* nachflieſst, in dem Maſse, als eben Luft in *A* gelangt, deren Eintritt durch das Flüssigkeitsniveau in *B* partiell gehemmt wird. In dem Maſse als sich *A* immer mehr entleert, setzt man den Kolben

geschüttelt und nachher, bei geschlossener Halsmündung, nach abwärts gerichtet, in *A* tiefer in *B* ein, da sonst gegen Ende des Abflusses ein Überfluten von *B* eintreten kann. Ein allfällig notwendiges nochmaliges Ausschütteln der bereits einmal mit Ä. extrahierten Fl. wird in *C* vorgenommen, und dieser Kolben statt *A*, wie oben beschrieben, über *B* gesetzt, überhaupt diese Operation, falls notwendig, mehrmals in beschriebener Weise wiederholt. Zuletzt werden sowohl *A* als auch *C* und die weiteren Kolben mit Ä. in *B* nachgespült, der Scheidetrichter selbst mit Ä. ausgespült und die ätherischen Lösungen nach Bedarf kalt oder warm abgedunstet und gewogen.

Mit dieser Vorrichtung war Vf. im stande, aus 4—5 Liter ordinären Trinkbranntweines (Korn) die aromatisierenden Zusätze (ätherische Öle) in wegbarer Menge abzuscheiden, wiewohl das Gesamtquantum derselben in 1 hl des Branntweines oft nur 3—5 g beträgt. (ZA. **28**. 433—34.) ARENDT.

H. N. Warren, *Chemie unter hohem Druck.* Unter diesem hochtrabenden Titel beschreibt Vf. eine Abänderung seiner (**88**. 817) eingegebenen Konstruktion von Druckröhren, die es ermöglicht, höhere Temperaturen anzuwenden. An Stelle der Kupferröhren wendet Vf. Eisenröhren an; die zu behandelnde Substanz wird in Porzellan- oder Platinröhren vor dem Knallgasgebläse eingeschmolzen. Mit einem solchen Apparat gelang es dem Vf. gefälltes Calciumcarbonat bei Weifsglut zu einer dem Marmor ähnlichen, aber durchsichtigeren M. zusammen zu schm. Metallisches Arsen wurde in dem Apparat zum Schmelzen gebracht und zeigte hohen Glanz. (ChN. **60**. 42.) BODLÄNDER.

Theodor Breyer, *Gasentwickelungsapparat mit kontinuierlichem Abfluſs der Abfallflüssigkeit.* *A* (Fig. 47) enthält das Entwickelungsmaterial, *C* (statt dessen C_1 oder C_2) die Zers.-Fl. In *E* ist das Einlauferohr von *D* länger als das Ablauferohr nach *F*. *J* ist die Waschflasche, *K* das Gestöfs für die Verwendung des Gases. Soll der Apparat in Thätigkeit versetzt werden, so wird *E* mit W. voll gefüllt und *G* wird möglichst hoch gestellt. Dann wird *H* mit der Waschvorrichtung *J* verbunden und die Entwickelungs-Fl. durch *B* tropfenweise nach *A* geführt. Der Druck des entwickelten Gases treibt das in *E* befindliche W. in *F* in die Höhe, bis er so weit gewachsen ist, dafs er die in *J* und *K* herrschenden Druckwiderstände überwinden kann. Hierauf wird *G* so hoch eingestellt, dafs der durch die Flüssigkeitssäule in *F* hervorgebrachte Druck in *E* gleich oder nur wenig gröfser als die Summe der Druckwiderstände in *J* und *K* ist. Die verbrauchte Entwickelungsflüssigkeit fliefst durch *D* nach *E* und wird von da kontinuierlich durch *F* nach *G* übergeführt.

Funktioniert der Apparat einmal richtig, so giebt er einen dauernden gleichmäfsigen Gasstrom, weil stets frische Zersetzungsflüssigkeit auf das Entwicklungsmaterial einwirkt. Werden die Druckwiderstände in *K* und *J* verändert, so mufs selbsverständlich die Stellung von *G* entsprechend reguliert werden.

Steht ein Säureausguſs zur Verfügung, so kann man das mit *F* in Verbindung stehende ∩-Rohr in einen vertikal beweglichen Trichter einhängen, der mit dem Ausguſs durch einen Gummischlauch verbunden ist. Bei der Entwicklung von gesundheitsschädlichen Gasen setzt man auf *G* einen Apparat, der die aus der verbrauchten Zersetzungsflüssigkeit entweichenden Gase absorbiert, oder man bringt nach *G* selbst eine Substanz, welche die in der Ablaufflüssigkeit gelösten Gase absorbiert. Arbeitet man mit einem Material, das, wie die WINKLER'schen Chlorkalkwürfel, eine grofse Menge in der Zersetzungsflüssigkeit unlösliche Substanz enthält, so ersetzt man *E* durch ein Gefäfs, das sich nach unten hin stark erweitert, oder das bedeutend höher ist als *E*. Die ungelöste Substanz sammelt sich dann auf dem Boden dieses Gefäfses an ohne irgend welche Störung im Gange des Apparates zu verursachen.

Dieser Apparat eignet sich auch zur Entwicklung von Chlor aus Braunstein und

Salzsäure, wenn der Cylinder *A* mit einem Wasserbad umgeben wird, und das abfliefsende Gas durch einen aufrecht stehenden, mit Braunstein beschickten Cylinder zu streichen gezwungen ist zum Zweck des Zurückhaltens sich verflüchtigender Salzsäure. Zur Chlorentwicklung ist es zweckmäfsig, den Cylinder *A* etwas weiter und weniger hoch zu wählen. Die Stellung von *G* ist so zu regulieren, dafs der Cylinder *A* immer zu ein Viertel mit Zersetzungsflüssigkeit gefüllt ist. Die Mündung von *F* wird bis nahe an den Boden von *G* geführt, der von Anfang an mit W. bedeckt ist, so dafs die Mündung stets in eine Fl. ragt. (ZA. **28**. 438—40. New-York.) ARENDT.

Bruno Franke, *Vorrichtung zur Herstellung einer Luftleere.* (DRP. 47 916. 17/11. 88.) Die Vorrichtung soll die Herstellung einer Luftleere ermöglichen, ohne dafs die Einbringung der hierzu benutzten Absorptionsflüssigkeit in den auszupumpenden Raum nötig ist. Die Wirkungsweise der Vorrichtung ist folgende: Man verdrängt zunächst alle Luft aus dem Gefäfs *A* (Fig. 48) durch Einleiten von Kohlensäure durch den Stutzen *b*. Hierauf taucht man die Spitze des Hahnes *o* in ein mit Kalilauge gefülltes Schälchen, unterbricht die Zuleitung der Kohlensäure, saugt einen kleinen Teil des Gases aus dem Gefäfs *A* u. schliefst sofort den Hahn *m*. Die durch das Saugen entstehende Verd. des Gases in *A* hat zur Folge, dafs durch den Luftdruck etwas Kalilauge in den Absorber *C* getrieben wird, die eine Absorption von Kohlensäure bewirkt. Durch die hierdurch hervorgerufene weitere Verd. in *A* wird wieder Kalilauge angesaugt, abermals Kohlensäure absorbiert etc. Nachdem der Absorber bis auf eine halbe Kugel mit Kalilauge gefüllt ist, schliefst man den Hahn *o* u. dreht den Absorber im Stutzen *s* so, dafs der Hahn *o* seine höchste Stellung einnimmt. In der oberen Kugel wird augenblicklich ein Vakuum entstehen, welches die Kohlensäure des Gefäfses *A* das Bestreben hat auszufüllen. Da sie aber auf dem Wege zu dieser Kugel von der Kalilauge der anderen Kugeln absorbiert wird, so gelangt sie nicht dazu. Sobald kein Gas aus *A* mehr nach dem Absorber wandert, schliefst man Hahn *n* u. zieht nach Öffnen des Hahnes *o* den Absorber ab. Nach Ausfliefsen der Kalilauge, die natürlich wieder Verwendung finden kann, wird der Absorber gereinigt. (Pbl. **10**. 507.) ARENDT.

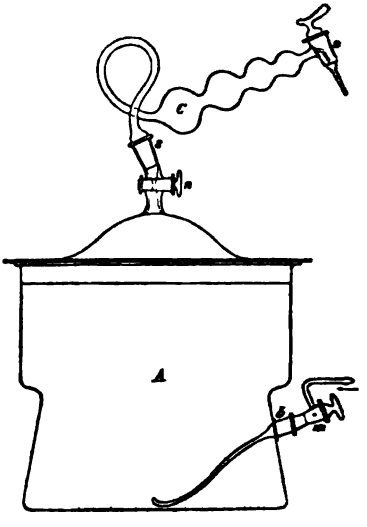


Fig. 48.

Le Roy W. Mac Cay, *Einrichtung zum Abdrehen des Gases.* Zu den mehrfach in dieser Beziehung gemachten Vorschlägen (**88**. 654. **89**. I. 209. 563) gesellt sich der neue des Vf. Derselbe besteht im Wesentlichen darin, dafs man an dem Gashahn eine federnde Vorrichtung anbringt, welche denselben zu schliefsen sucht. Diese Vorrichtung wird mit Hülfe eines straff gespannten Gummischlauchs hergestellt. Die Wirkung der Feder wird verhindert durch einen Bindfaden, welcher durch die Löcher des Brenners hindurchgeht und dann irgendwie befestigt ist, so dafs er straff bleiben mufs. Schlägt die Flamme zurück, so brennt alsbald der Faden durch, der gespannte Gummischlauch kann nunmehr sich zusammenziehen und schliefst dadurch den Gashahn. (ChZ. **13**. 1031. 7/8.) SACHSSE.

Joh. Thiele, *Selbstregelnder Apparat zur Entwickelnng von Gasen aus Flüssig-*

1. **Dieser Apparat** dient zur Entwicklung von Gasen, die durch Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten entstehen. Er besitzt die in Fig. 49 dargestellte Form und Einrichtung. In der 3halsigen WOULFFE'schen Flasche ist unten eine Schicht Hg, in welches das unten ausgezogene Trichterrohr taucht. Soll HCl entwickelt werden, so gießt man auf das Hg konz. Salzsäure und füllt die Kugel mit konz. H_2SO_4. Beim Öffnen des Hahnes am Gasableitungsrohr steigt H_2SO_4 durch das Hg und bewirkt eine regelmäßige Gasentwickelung; schließt man den Hahn, so wird das Hg in der Röhre in die Höhe gedrückt und trennt die Säuren von einander. — Will man SO_2 entw., so giebt man in die Flasche eine (käufliche) konz. Lsg. von Natriumdisulfit und füllt die Kugel mit konz. H_2SO_4.

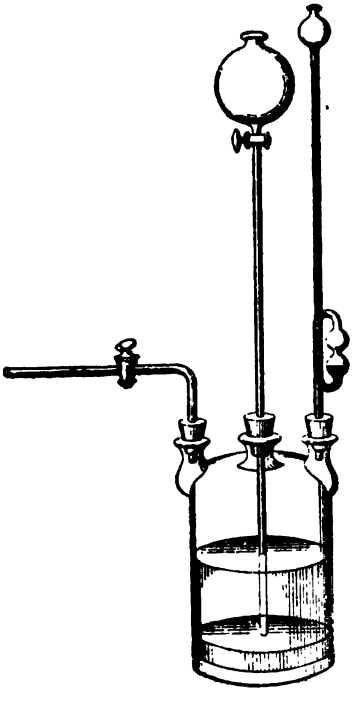


Fig. 49.

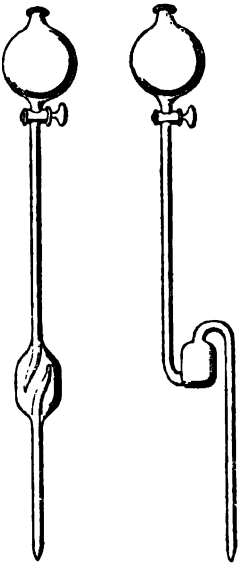


Fig. 50.

Um den Bedarf an Hg zu vermindern, wendet der Vf. Trichterröhren von der Form Fig. 50 an. Die erstere besteht aus zwei Stücken, welche beide in eine etwa 6—8 ccm fassende Kugel derart eingeschmolzen sind, daß das von dem Trichter kommende Ende bis nahe an den Boden der Kugel reicht, während das Ablaufrohr in dem oberen Teil der Kugel endigt. Ein wenig Quecksilber in diese Kugel gebracht, verschließt das Ende des Trichterrohrs und sperrt die Fl. im Trichter gegen die in der Flasche befindliche Fl. ab, ohne mit dieser in Berührung zu kommen. Wird der Gashahn geöffnet, so tritt die Fl. aus dem Trichterrohr durch das Quecksilber in die Kugel und tropft dann durch das zu einer Spitze ausgezogene Ablaufrohr in die WOULFFE'sche Flasche, dort eine regelmäßige Gasentwickelung hervorrufend. Beim Schließen des Hahnes steigt das Quecksilber wieder in das obere Rohr und verhindert das Nachfließen der Säure wie bei dem erst beschriebenen Apparat. Das obere Rohr, welches etwa 25 cm Länge hat, darf nur so weit sein, daß ein

höchstens 1 cm hohe Schicht von Quecksilber in der Kugel genügt, es beim Aufsteigen völlig auszufüllen.

Noch einfacher ist die in Fig. 50 abgebildete Vorrichtung, welche wohl keiner Erläuterung bedarf; bei dieser Form ist darauf zu achten, daſs das Trichterohr vor seinem Eintritt in die das Quecksilber enthaltende Kugel nicht nach unten gekrümmt ist, damit der Quecksilberdruck, welchen die obere Fl. zu überwinden hat, nicht unnötig vergröſsert wird. Wenn genügend stark im Glase hergestellt, so ist dieser Tropfapparat durchaus nicht so zerbrechlich wie es nach der Zeichnung vielleicht scheinen könnte.

Wenn man die Flüssigkeit aus dem Trichterrohr allzu rasch zufliefsen lieſs, so pflegt die Gasentwickelung auch nach Schliefsen des Hahnes noch einige Zeit anzuhalten; der Druck in der Flasche kann dann stärker werden als der Gegendruck der Fl. im Trichterohr; das alsdann durch das Trichterrohr entweichende Gas verursacht ein Herumspritzen der Säure; es empfiehlt sich daher eine dreihalsige Flasche anzuwenden und noch ein mit Quecksilber gesperrtes Sicherheitsrohr auf der Flasche anzubringen, wie in Fig. 49 gezeichnet ist. In den oberen kleinen Trichter giebt man wenig Papier oder Baumwolle, damit das Quecksilber nicht herausgeschleudert werden kann. Endlich ist es für das Auseinandernehmen des Apparates sehr angenehm, wenn das Trichterrohr, wie die Zeichnung angiebt, mit einem Hahn versehen ist.

Da die untere Fl. mit dem zu entwickelnden Gase gesättigt ist, darf der Apparat nach dem Gebrauch nicht den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, weil sonst leicht die stattfindende Erwärmung entwickeltes Gas durch das Sicherheitsrohr oder das Kugelrohr entweicht. (A. **253**. 242—45.) ARENDT.

H. Kronecker, *Verbesserte Quecksilberluftpumpe.* (Fig. 51.) Um das Heben und Senken des Quecksilberfüllgefäſses und die Gefahren des Berstens des Quecksilberschlauches zu vermeiden, mündet das mehr als barometerlange Abflufsrohr *a* nahe dem Boden einer WOULFFE'schen Flasche. In den Seitenhals *d* wird ein Wasserzufluſsrohr und in den Hals *f* das Abflufsrohr eingedichtet. In der WOULFFE'schen Flasche befindet sich mehr als genügend Quecksilber, um das Abflufsrohr *a* und das Füllgefäſs *b* zu füllen. Der Hahn *g* des in *f* eingelassenen Rohres kann, ohne daſs man sich zu bücken braucht, durch die vertikale Stange gedreht werden. Bei geöffneten Hähnen *c* und *i* und geschlossenen *g* läſst man W. unter Leitungsdruck in die WOULFF'sche Flasche eindringen; dadurch wird das Quecksilber nach oben gedrückt. Sowie es über *i* gelangt ist, werden *c* und *i* geschlossen, *g* geöffnet. Das Quecksilber fällt jetzt aus *b* bis auf Barometerdruck und verdrängt das W. aus der WOULFFE'schen Flasche in das geräumige Bassin *k*. Das in den seitlichen Tubus der WOULFFE'schen Flasche eingedichtete Rohr *m*, welches oben in den retortenförmigen Ansatz *n* endet, dient als Sicherheitsventil. Hat man versäumt, *c* rechtzeitig zu schliefsen, so dringt das Quecksilber durch *i* in die Wanne *r* und gleichzeitig steigt es in der Röhre *m* entsprechend hoch. Da der seitliche Tubus etwas höher liegt, als das untere Ende von *a*, so wird, noch ehe nach Verdrängung des Quecksilbers W. in *a* aufsteigen kann, dasselbe mit starkem Geräusch durch *m* aufsteigen und durch den Schlauch *o* nach *p* abfliefsen und man wird durch das Geräusch aufmerksam gemacht, den Hahn zu schliefsen.

Sollen Blutgase bestimmt werden, so wird das Blut aus den Gefäſsen der lebenden Tiere in dem Kugelgefäſs *u* (Fig. 52) von 35 kcm Inhalt aufgefangen. Das Stöpselrohr des Hahnes *s* wird mit dem Gummischlauch der Gefäſskanüle verbunden, während der zweite Hahn *t* so gestellt ist, daſs aus ihm das überflüssige Blut entweichen kann; hierauf werden die Hähne geschlossen. Das Kugelrohr *w* ist mit ausgekochtem W. von 60° gefüllt; der Schliff *x* wird jetzt auf den Schliff des Rohres *y* (Fig. 51) gesetzt, welches in das PFLÜGER'sche Schaumgefäſs *A* hinabreicht. Zwischen *A* u. *b* befindet sich der mit P_2O_5 bespickte Trockenapparat *B*. Öffnet man *s*, nachdem das

System von Schaumgefäfs, Trockenraum und Verbindungsstücken bis *i* durch die Wassersaugpumpe nahezu luftleer gemacht worden ist, so stürzt das Blut durch den geöffneten Hahn schäumend in das Schaumgefäfs und wird durch das h. W. aus *w* vollständig ausgespült. Die ausgepumpten Gase werden im Eudiometer *h* gesammelt. (ZI. **9**. 280—82. Bern. Physiolog. Inst.) BODLÄNDER.

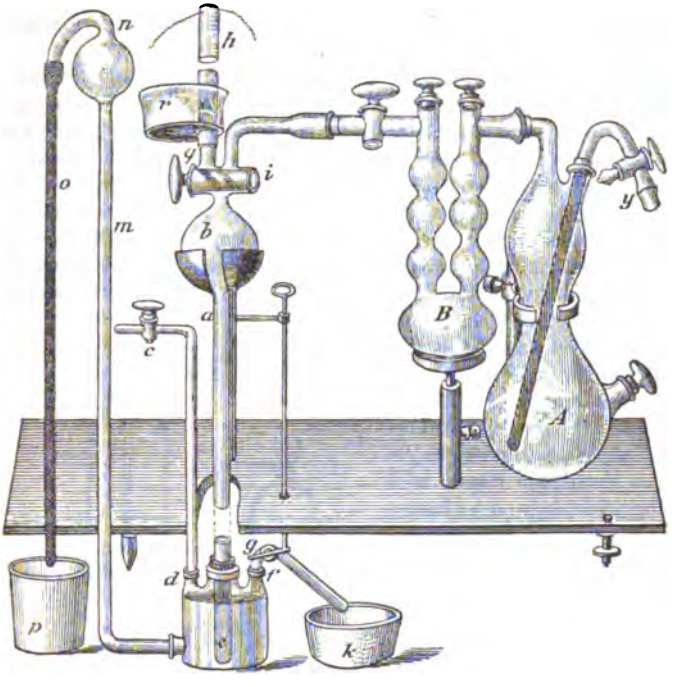


Fig. 51.

Pollak u. **Wilde**, *Über Wasch- resp. Trockenapparate.* Die in Fig. 53 und 54 abgebildeten Apparate weisen gegen die früher (**89**. II. 124) beschriebenen folgende Verbesserungen auf. Erstens ist die Kappe, welche die Ansatzröhren trägt, durch Aufsenschliff mit der Flasche verbunden und setzt sich deshalb weniger leicht fest, als eine solche mit Innenschliff; zweitens erleidet sie, wie man leicht übersieht, keinen Gasdruck von innen her und kann deshalb durch diesen nicht abgehoben werden. Der Verschluſs der Flasche wird durch einen Stöpsel bewirkt, welcher wegen seiner verhältnismäfsig kleinen Druckfläche der Gefahr des Herausgehobenwerdens weniger leicht unterliegt. Fig. 54 kann in seinem untern Teile mit der Waschflüssigkeit und im oberen mit Perlen bespickt werden. (ChZ. **13**. 1088 und 89). ARENDT.

A. König, *Über ein neues Differentialmanometer.* Auf der Pariser Ausstellung von 1867 befand sich ein von KRETZ konstruierter Apparat zur Messung geringer Zug- bez. Druckdifferenzen von Gasen. Derselbe beruhte auf dem Prinzipe, daſs eine gewisse Menge Fl. in einem engen Rohre einen gröfseren Weg zurücklegt, als in einem damit kommunizirenden weiten Rohre. Für den gedachten Zweck hat man daher den zu messenden geringen Druck auf die Oberfläche einer in einem weiten Rohre befindlichen Fl. wirken zu lassen, die Messung der dabei verdrängten Fl. aber in einem engen Rohre vorzunehmen. Das deutsche Patentamt hat ca. 15 Jahre später,

in Unkenntnis des Instrumentes von KRETZ andere ähnliche Apparate patentiert. Alle diese Instrumente, welche aus einer zweischenkligen Glasröhre bestehen, leiden aber an dem Nachteil, dafs sie stets lotrecht aufgestellt werden, oder doch wenigstens während einer Messung unverrückt in der Lage, welche sie einmal einnehmen, verbleiben müssen. Die geringste Neigung nach rechts oder links bewirkt eine Verschiebung der Gleichgewichtslage, ein Steigen oder Fallen der Marke, und dies macht sich namentlich unangenehm fühlbar, wenn man mit dem Instrumente von Ort zu Ort geht.

Das neue dem Vf. patentierte Differentialmanometer hat die genannten Übelstände nicht. Es besteht, wie Fig. 55 zeigt, nicht aus zwei nebeneinander, sondern aus zwei ineinander liegenden Glasröhren. Die äufsere ist unten geschlossen, die innere offen, so dafs Fl. aus der einen in die andere Röhre übertreten kann. Die Röhren sind gleichfalls unten eng und oben weit, das innere Rohr entspricht dem einen, der nach seiner Einführung verbleibende ringförmige Raum im äufseren Rohre dem zweiten Schenkel des ursprünglichen Differentialmanometers. Füllt man diesen Apparat mit zwei mit einander nicht mischbaren Fll. von annähernd gleichem D., wobei die Marke in das innere enge Rohr verlegt wird, so hat man ein Differentialmanometer, dessen kommunizierende Gefäfse konzentrisch angeordnet sind, deren vertikale Mittellinien mithin in eine Linie zusammenfallen. Da die Schwerpunkte der beiden Flüssigkeitssäulen dicht zusammen in ein u. derselben Vertikalen liegen, wird die Gleichgewichtslage des Instruments durch mäfsige Neigung desselben nicht gestört, und der Apparat verträgt selbst Schwankungen in freier Hand und auf bewegtem Standort.

Fig. 52.

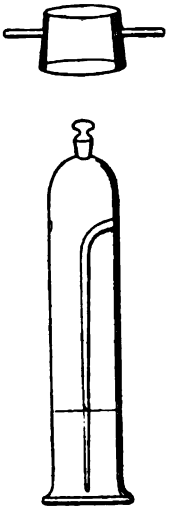


Fig. 53.

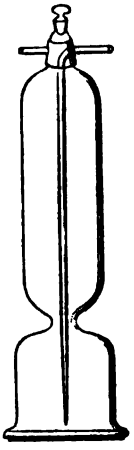


Fig. 54.

Fig. 55.

Ein wichtiger Punkt bei allen Differentialmanometern ist die Wahl der zu verwendenden Fll. Auch auf diesen hat Vf. besondere Sorgfalt verwandt. Eine eigentümliche Anordnung gestattet, die eine der beiden Fll. in beiden Schenkeln mit der anderen zu überschichten. Die untere Fl. ist dadurch gegen Verdunstung geschützt. In beiden Schenkel bildet ein und dieselbe, übrigens schwer verdunstende Fl. die Oberfläche. (ChZ. **13**. 1159. 4/9.) SACHSSE.

J. Hertkorn, *Vorrichtung zu Probenahmen von Flüssigkeiten aus den Extraktionsapparaten*. Statt der von LEWKOWITSCH (**89**. II. 8) angegebenen Einrichtung empfiehlt Vf. die in Fig. 56 abgebildete, welche er mit folgenden Worten beschreibt: Einige Zentimeter unter dem Niveau der Extraktionsflüssigkeit wird in die Wand des Extraktionsapparates *A* eine seitliche Öffnung geblasen, welche mit einem durchbohrten Gummi- oder weichen Korkstopfen *c* verschlossen wird. In dieser Durbohrung steckt ein Heber *H*, dessen Schenkel *a* und *b* — nicht in derselben Ebene liegend — um

ca. 90° voneinander abstehen. Schenkel *a* ist in angegebener Form an seiner Mündung zweckmäßig gebogen und ausgezogen. Wird nun eine Drehung des Hebers *H* von rechts nach links um 90° bewirkt, so kommt Schenkel *b* in horizontale Stellung und demnach vollständig in die Fl. zu liegen, während *a* seine tiefste mögliche Lage einnimmt. Hierdurch tritt der Heber in Thätigkeit, indem die höher stehende Fl. von *b* nach *a* abfließt, bis das Niveau derselben unter die Horizontale von *b*, bezw. von *H*, sinkt. Dreht man nun den Heber von links nach rechts auf kürzestem Wege wieder in seine ursprüngliche Lage zurück, so bleibt eine gewisse Flüssigkeitsmenge in demselben liegen, welche den Dampfraum nach außen vollkommen abschließt. Auf solche Weise kommen andere Verschlußvorrichtungen, wie Hahnen und Stopfen, in Wegfall, was die Herstellung des Hebers wesentlich erleichtert. Selbstredend müssen bei wiederholten Probeentnahmen die ersten Anteile der ausgetretenen Flüssigkeit, als von der vorletzten Probe herrührend, zurückgestellt werden.

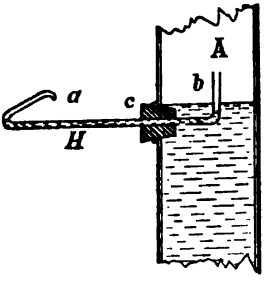


Fig. 56.

Für Vakuumextraktionsapparate sind die äußeren Teile des Hebers mit Hähnen zu versehen, auf deren Handhabung nicht weiter eingegangen zu werden braucht. (ChZ. **13**. 1177.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

J. Volhard, *Entwickelung von Sauerstoff aus dem Kipp'schen Apparat.* Anstatt hierzu, wie NEUMANN (**87**. 975) Würfel aus BaO_2, Braunstein und Gips und diese durch HCl zu zersetzen, giebt Vf. gepreßten Chlorkalk (s. THIELE S. 638) in den Apparat und benutzt als Zersetzungsfl. Wasserstoffsuperoxyd. Die Rk. ist:

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O.$$

Sie geht zwar auch ohne Säure glatt von statten; wenn jedoch die Fl. alk. wird, so scheidet sich ein Schlamm ab, welcher etwas Eisenoxyd nebst Spuren von Manganoxyden enthält und katalytisch auf das H_2O_2 einwirkt. Man setzt daher zweckmäßig soviel Säure zu, als nötig ist, um das freie Alkali des Chlorkalks zu neutralisieren. Ein Liter H_2O_2-lsg., welche 2,88 % H_2O_2 enthält (von C. RAPSE, Berlin), würde 170 g 35 %igen Chlorkalk in Anspruch nehmen; es ist jedoch zweckmäßig, einen Überschuß von Chlorkalk anzuwenden, sonst wird die Entw. nach einiger Zeit träge. Vf. nimmt auf 1 Liter H_2O_2-lsg. 300 g Chlorkalk und setzt der Lsg. 53 ccm rohe Salpetersäure (D. 1,365) oder 57 ccm rohe Salzsäure (D. 1,17) hinzu.

Die Entw. kann auch durch Würfel, welche aus Chlorkalk und BaO_2 durch Pressen geformt sind, bewirkt werden, wenn man als Zers.-Fl. verd. HCl anwendet; doch dauert die Zers. noch nach Schließen des Hahnes längere Zeit fort, und ferner können die Würfel nicht aufbewahrt werden, da sich die Mischung unter O-Entw. zersetzt. (A. **253**. 246—48.) ARENDT.

Alfred Schwicker, *Beiträge zur Kenntnis der Sulfite und Thiosulfate.* In Ergänzung seiner früheren Mittl. (**89**. I. 741) teilt Vf. Analysen von Doppelsalzen saurer Sulfite mit Natriumkaliumsulfiten mit, wodurch im wesentlichen RÖHRIG's Angaben (**88**. 535) bestätigt werden, u. beschreibt Thiosulfate mit zwei basischen Bestandteilen. Durch Kochen der isomeren Natriumkaliumsulfite (l. c.) mit Ammoniumpentasulfid wurden zwei *Natriumkaliumthiosulfate* erhalten, Salz A: $NaKS_2O_3 + 2H_2O$, große tafelförmige Krystalle, sll. in W., bei 15° l. 100 Tle. W. 213,7 Tle. Salz, D_{15}. 1,970, F. ca. 57°, mit Äthylbromid entsteht Kaliumäthylthiosulfat, $KC_2H_5S_2O_3$; Salz B kleine

tafelförmige Krystalle, $NaKS_2O_3 + 2H_2O$, D_{15}. 1,930, F. ca. 62°, bei 15° l. 100 Tle. W. 205,3 Tle. Salz, giebt mit Äthylbromid Natriumäthylthiosulfat. Demnach kommt A die Formel $SO_2<^{OK}_{SNa} + 2H_2O$, B die Formel $SO_2<^{ONa}_{SK} + 2H_2O$ zu. Mit Jod entsteht aus beiden Salzen Kaliumtetrathionat, das aus B zu erwartende Natriumtetrathionat setzt sich, wie durch direkten Vers. bewiesen wurde, mit KJ zum K-Salze um. Ebenso entsteht durch ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. aus beiden Salzen *Kaliumsilberthiosulfatammon*, $KAgS_2O_3 + NH_3$, Schuppen aus h. Ammon, swl. in W., dasselbe Salz entsteht durch $K_2S_2O_3$ und ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. Das *Natriumsilberthiosulfat*, $NaAgS_2O_3 + H_2O$, ist auch in kaltem NH_3 ll., es krystallisiert über H_2SO_4 in monoklinen Tafeln. Die Unters. bestätigt Bunte's Anschauung, wonach die Thiosulfate als Sulfate betrachtet werden können, in denen ein extraradikales Atom durch S vertreten ist. (B. **22**. 1728—37. 22/7. [30/6.] Budapest. Than's Univ.-Lab.) Wagner.

Bohuslav Brauner, *Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz. I. Teil. Über das Atomgewicht des Tellurs.* (Vgl. **89**. II. 238.) Anlafs zu den mit gröfstem Scharfsinn und Fleifs ausgeführten Verss. über das Atomgewicht des Tellurs gab dessen Stellung im periodischen System zwischen Antimon 119,96 und Jod 126,86, mit welcher Stellung die von Berzelius (1812) zu 128,3, von v. Hauer (1857) zu 127,9 bestimmten Atomgewichte nicht übereinstimmen. Die Resultate von Wills (1879), der für Tellur Werte des Atomgewichts fand, die zwischen 126,39 und 129,69 schwanken, berechtigen noch nicht, das Tellur definitiv hinter das Jod zu setzen. Die vom Vf. ermittelten Werte beziehen sich auf O = 16, S = 32,07, Cu = 63,3, Br = 79,963, Ag = 107,938. (Vgl. **89**. I. 146.)

Zur Darst. von reinem Tellur aus käuflichem ungarischem Rohtellur und aus solchem, das Vf. selbst aus Nagyagit, Sylvanit und Petzit gewann, wird dasselbe mit Königswasser oxydiert, dann wird zur Verjagung der HNO_3 mehrfach mit HCl zur Trockne eingedampft und schliefslich die M. mit verd. HCl aufgenommen; durch SO_2 wird aus der salzsauren Lsg. Tellur mit etwas Blei und Kupfer gefällt, der Nd. wird mit Cyankalium im Wasserstoffstrome geschmolzen, die M. wird bei Luftabschlufs in W. gel., und aus der filtrierten Lsg. von Tellurkalium wird durch Durchleiten von Luft das Tellur krystallinisch ausgefällt und durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt. Das erhaltene Tellur bildet eine silberglänzende, krystallinische M., verändert sich an der Luft nicht, läfst sich im Wasserstoffstrome vollständig verflüchtigen und ist frei von fremden bekannten Elementen.

Es wurde versucht, das Atomgewicht des Tellurs durch Oxydation gewogener Mengen zu Dioxyd zu ermitteln. Bei Oxydation durch HNO_3 blieben kleine Mengen Tellur ungel., und die erhaltenen Werte des Atomgewichts schwankten zwischen 124,8 und 127,6. Bei Anwendung von Königswasser blieb ebenfalls etwas Tellur ungel., auch verflüchtigt sich, wenn man Tellursäure durch Glühen in Tellurdioxyd überführen will, bei 450° etwas Tellur. Die Atomgewichtsbestimmungen ergaben 125,0 bis 126,4. Die Überführung des Tellurs durch Lösen von TeO_2 in HCl und Eindampfen mit H_2SO_4 in basisches Sulfat Te_2SO_7 führte ebenfalls nicht zu einwandfreien Ergebnissen, weil der Überschufs der H_2SO_4 nicht verjagt werden kann, ohne dafs sich ein Teil des Sulfats zers. Die Atomgewichtsbestimmungen ergaben 125,0—136,4 und in einer anderen Versuchsreihe, bei der vom Tellur und nicht von TeO_2 ausgegangen wurde, 124,6—127,1 und in einem Falle 130,0. Von den bisher angeführten 20 Verss. hatten 14 zu einer Zahl geführt die kleiner als das Atomgewicht des Jods ist.

Verss., durch Leiten von Tellurdampf im CO_2-Strome über Silber, Kupfer und Gold die reinen Verbb. Ag_2Te, Cu_2Te und Au_2Te darzustellen und aus ihnen das Atomgewicht des Tellurs zu berechnen, führten ebenfalls nicht zu übereinstimmenden Zahlen. Es wurden Werte erhalten, die von 124,3—130,2 schwankten.

In ferneren Verss. sollte Reduktion gewogener Mengen TeO_2, in HCl gel., durch SO_2 zu metallischem Tellur zur Bestimmung des Atomgewichts führen. Da es hierbei darauf ankam, das äufserst feinverteilte Tellur bei Abschlufs der Luft zu sammeln, so wurde das von MUNROE, COOK u. THORPE ausgebildete Verfahren der „verkehrten Filtration" angewandt. Man braucht dazu eine „Rose" aus Platin von der Gröfse wie in Fig. 57, deren flacher polierter Boden von 2,4 ccm Durchmesser eine Anzahl runder 0,5 mm grofser Löcher enthält. Auf die Rose legt man ein kleines getrocknetes und gewogenes Filter aus dickem, ausgewaschenem Papier und verbindet die Rose wie in Figur 58 mit dem Glasrohr *c*, welches durch die zu evakuierende Glasglocke *d* in das Becherglas *e* reicht. Unter die Rose bringt man den 50 ccm fassenden Tiegel *f*, der auf dem Stativ stehend in vertikaler Richtung durch die Schraube *h* verschoben werden kann. In den Tiegel bringt man die zu filtrierende Fl. ganz oder in Teile, saugt die Fl. durch das Filter ab, indem man zuletzt die Rose mit dem Filter an den Boden des Tiegels drückt, wäscht aus, trocknet und wägt den Nd. samt Tiegel, Rose und Filter. Bei Reduktion des TeO_2 fällt etwas H_2SO_4 und HCl mit und wird durch Waschen nicht vollständig entfernt; die Verunreinigungen entweichen erst zum gröfsten Teil beim Glühen im Wasserstoffstrome bei 300°. Die Atomgewichtsbestimmung ergab 127,5.

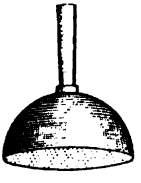


Fig. 57.

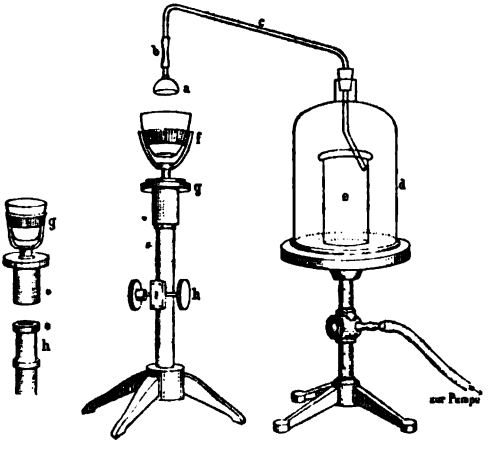


Fig. 58.

Da die volumetrische Bestimmung des gebundenen Broms nach STAS die bei weitem genaueste aller quantitativen Methoden vorstellt, suchte Vf. durch Bestimmung des im Tetrabromid enthaltenen Broms das Atomgewicht des Tellurs zu ermitteln. Das zur Darst. des Tetrabromids nötige reine Brom wurde teils aus käuflichem Brom dargestellt, indem dieses in einer konz. Lsg. von Bromcalcium gelöst, und das dadurch vom Chlor befreite Brom durch Verdünnen mit viel W. gefällt wurde. Das Entwässern erfolgte mit Hilfe von Calciumbromid und Kalk, darauf mit P_2O_5, schliefslich durch Destillation im CO_2-Strome. Andere Mengen von reinem Brom wurden aus reinem käuflichen Bromkalium durch Chromsäure entwickelt, mit W. gewaschen und durch Destillieren über einem Gemisch von 300 g W., 250 g BrK und 25 g körnigem Zinkoxyd von Chlor u. Jod befreit. Das Entwässern erfolgte durch wochenlanges Schütteln mit Bromcalcium und CaO, schliefslich durch Behandlung mit BaO und Destillation im CO_2-Strome. Das Tellurtetrabromid wurde dargestellt, indem trockenes reines Tellur in kleinen Mengen zu überschüssigem Brom zugefügt, und indem der Überschufs des Broms durch Destillaton im trockenen CO_2-Strome entfernt wurde. Die letzte Spur Brom wurde durch gelindes Erhitzen im Vakuum entfernt. Es hinterblieb eine gelbe, trockene M., von der sich eine Probe in HCl

oder Weinsäure nicht vollständig löste, weil etwas Tellur sich der Einw. des Broms entzogen hatte. Um das Tetrabromid in reinem Zustande zu erhalten, wurde das Dibromid, welches durch Einw. des Tellurs auf das Tetrabromid bei höherer Temperatur sich bildet, durch fraktionierte Sublimation bei 200° im verd. Raum vom Tetrabromid getrennt. Das zurückbleibende Tetrabromid ist erst bei 300° im Vakuum flüchtig; es sublimiert vollständig in feuerroten, krystallinischen Krusten. Hätte das Tetrabromid etwas Oxybromid enthalten, so würde durch dessen Zers. beim Erhitzen TeO_2 zurückgeblieben sein. Das Tetrabromid wurde in einer Lsg. von 1 Teil Weinsäure in 1 Teil W. gelöst, dann mit W. verd. u. mit Silbernitrat das Brom gefällt. Um das Mitfällen von Tellursilberbrechweinstein, $(C_4H_4O_6)_2.Ag_2.TeO_2.2H_2O$, zu verhindern, wurde Überschuſs an Silbernitrat vermieden und die Lsg. stark verd.

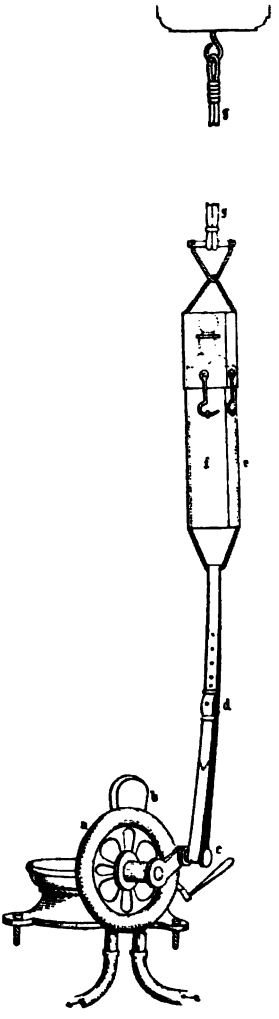


Fig. 59.

Das Mitreiſsen von Tellur aus der Lsg. konnte nur verhindert werden, indem der Nd. mit der gefällten Lsg. u. mit dem HNO_3 enthaltenden den Waschwasser kräftig geschüttelt wurde. Ein gewichtsanalytisch durchgeführter Vers. ergab das Atomgewicht des Tellurs zu 127,61. Die meisten Analysen wurden nach dem gemischten gewichts- und maſsanalytischen System ausgeführt. Besondere Verss. stellte Vf. an, um sich nach den von STAS angegebenen Methoden chemisch reines Silber zu verschaffen, und um zu ermitteln, ob und wieviel Sauerstoff von dem Silber okkludiert werde. Es ergab sich, daſs das reine, streng nach STAS bereitete Silber im Vakuum zur Rotglut erhitzt eine ganz unbedeutende Menge von Sauerstoff verliert, welche 6—12 mal kleiner ist als die unvermeidliche, übrigens sehr geringe Verunreinigung des reinen nicht destillierten Silbers von STAS. Es bedarf demnach nicht der von DUMAS vorgeschlagenen auf der Okkluaion des Sauerstoffs im Silber beruhenden Korrektion an den STAS'schen Werten.

Bei der Bestimmung des Broms im Tellurtetrabromid wurde das Tetrabromid genau gewogen und in der 2—4fachen Menge einer Lsg. von 1 Teil Weinsäure in 1 Teil W. gelöst. Dann wurde Silber in der zur Fällung des Broms nach obiger Bestimmung nötigen Menge genau abgewogen, in absolut chlorfreier HNO_3, D. 1,24, gelöst u. beide Lsgg. in Schüttelgläsern bei Lichtabschluſs vermischt. Die Schüttelgläser wurden in den Fig. 59 gezeichneten Schüttelapparat gebracht. Derselbe wird durch den Wassermotor *a* in Betrieb gesetzt. An der Welle des Schwungrades *b* ist eine Kurbel mit verstellbarem Stifte befestigt. Von der Kurbel geht ein Riemen *d* zu dem Kistchen *e* mit dem Schüttelgefäſs *f*, und das Kistchen hängt oben an dem Kautschukschlauch *g*. Elastizität und Spannung derselben wird durch den Riemen *d* reguliert. Erst nach mehrstündigem Schütteln geht das flockige Bromsilber in das körnige über, wobei auch erst das ursprünglich mitgerissene Tellur ganz in Lsg. geht. Die geringe Menge von Silber oder von Brom, welche nunmehr in der

Lsg. vorhanden ist, wird durch Titrieren mit verd. Bromkalium- oder Silbernitratlsg. ermittelt. Es gelingt nach dieser Methode noch, die durch 0,00005 g Silber oder 0,00004 g Brom hervorgebrachte Fällung zu konstatieren. Als Atomgewicht des Tellurs nach dieser Methode ergab sich in vier Verss. 127,60, 127,63, 127,59 u. 127,63 im Mittel 127,63.

Da bei der Übereinstimmung der vier letzten Zahlen unter sich und mit der bei gewichtsanalytischer Bestimmung des im Tetrabromid enthaltenen Broms erhaltenen Zahl an einen Analysenfehler nicht zu denken ist, und da eine Bestimmung des Tellurs im Tetrabromid ergab, daſs dasselbe kein Oxybromid enthalten haben kann, da die Mengen des Broms und des Tellurs zusammen 100,03% ergaben, so bleibt, wenn man nicht das Tellur als einzige Ausnahme vom periodischen System anerkennen will, nur die Möglichkeit, daſs Tellur kein einheitliches Element sei, sondern entweder noch ein bekanntes oder ein neues, etwa das Ekatellur von MENDELEJEFF, enthalte. Es wurden Verss. zur Zerlegung des Tellurs durch fraktionierte Sublimation des Tetrabromids vorgenommen; aber der zuerst übergegangene Anteil gab das Atomgewicht 127,60—127,63 der zurückbleibende 127,59—127,63. Fraktionierte Fällung des Tellurs aus der beim Schmelzen mit Cyankalium erhaltenen Lsg. von Tellurkalium durch Luft, Überführung der einzelnen Fraktionen in das Tetrabromid und Unters. des letzteren führte ebenfalls zu gut übereinstimmenden Zahlen (127,67, 127,67, 127,60, 127,64, 127,67). Wurde aber eine Lsg. von TeO_2 in HCl mit NH_3 fraktioniert gefällt, so zeigte sich, daſs zur Fällung von gleichviel TeO_2 verschiedene Mengen NH_3 in den einzelnen Fraktionen nötig waren. Wurde das auf irgend eine Weise aus den einzelnen Fällungen dargestellte Tellur im Wasserstoffstrome sublimiert, so erhielt man durch Analyse des ebenfalls sublimierten Tetrabromids stets das im Mittel 127,64 betragende Atomgewicht (127,63, 127,71, 127,57). Wurde aber das Tellur nur im Strome eines indifferenten Gases geschmolzen und das Bromid nicht sublimiert, so erhielt man bei der Fraktionierung des Tellurs höhere Zahlen, und zwar 129,63, 137,72, 128,88; die Abweichungen sind zu groſs, um auf Versuchsfehler zurückgeführt zu werden. Es muſs also angenommen werden, daſs das *Tellur kein einfacher Körper* ist, sondern daſs bei Sublimation im Wasserstoffstrome ein Bestandteil zum Teil verloren geht, dessen Ggw. in den letzten 3 Fällen das Atomgewicht erhöht. Merkwürdig ist jedenfalls, daſs das Verbindungsgewicht des Tellurs konstant ist und immer 127,6 beträgt.

Zu anderen Zahlen führt allerdings die Unters. des aus dem Tetrabromid durch Destillation mit überschüssigem Tellur entstehenden Dibromids. Die gewichtsanalytische Bestimmung des in ihm enthaltenen Broms als Bromsilber führte zu den Zahlen 55,14, 54,85, 55,02, 54,66% Brom, woraus sich das Atomgewicht des Tellurs zu 130—133 berechnen würde.

Vf. hält das Tellur für das „*Gadolinium*“ der Schwefelgruppe, welches wie dieses wahrscheinlich in eine Reihe von Elementen zerfallen werde. Für die zusammengesetzte Natur des Tellurs spricht auch noch der folgende Umstand. Bei Fällung einer salzsauren Lsg. von TeO_2 mit H_2S-W. entsteht ein Nd. von Tellurdisulfid, der in ein Gemisch von Tellur und Schwefel übergeht, sobald H_2S im Überschuſs vorhanden ist. Wäscht man den Nd. hinter einander mit H_2S-W., W., A. und CS_2, so kann man ihm den letzten Rest Schwefel nicht entziehen, und Vf. glaubt, dies Verhalten der Ggw. von beständige Sulfide bildenden Beimischungen zuschreiben zu müssen.

Die bei der Unters. der Sauerstoffverbb. des Tellurs erhaltenen Werte 125—126 hält Vf. nicht für falsch, wiewohl sie mit den bei der Unters. der Bromide erhaltenen im Widerspruch stehen, sondern führt dies darauf zurück, daſs ein Gemisch mehrerer Elemente dem Sauerstoff gegenüber ein anderes Affinitätsverhältnis besitzt als gegen das Brom. Vf. behält sich die Aufgabe, die Natur der fremden Bestandteile des

Tellurs zu ergründen und das freie wahre Tellur zu bereiten, vor. (MCh. **10**. 411—3[illegible] Der Wiener Akademie versiegelt eingereicht am 14/2. 89, vorgelegt am 9/5.) Bom[illegible]

Joh. Thiele, *Entwickelung von Chlor aus dem Kipp'schen Apparat.* Statt d[illegible] von Cl. Winkler (**87**. 328) empfohlenen Chlorkalkgipswürfel stellt der Vf. solch[illegible] aus Chlorkalk allein her, indem derselbe durch starkes Pressen in einen Kuchen v[illegible] wandelt wird, der sich leicht in Stücke brechen läfst. Man verfährt nach sein[illegible] Anweisung folgendermafsen. Zum Formen benutzt man einen 6 cm hohen starkwandigen viereckigen Holzrahmen, in welchen zwei starke Boden von 17 × 24 c[illegible] Fläche lose hineinpassen. Beim Gebrauch wird ein Boden in den Rahmen gelegt, der übrig bleibende Raum des Rahmen mit Chlorkalk gefüllt, der zweite Boden auf gelegt und durch Anziehen der Schraube möglichst stark niedergedrückt. Nach einigen Augenblicken wird das ganze System aus der Presse genommen und die Böden mit der zwischenliegenden Chlorkalktafel durch einen leichten Hammerschlag aus dem Rahmen getrieben. Es stand dem Vf. nur eine einfache Schraubenhandpresse zur Verfügung, wahrscheinlich wird man durch stärkeren Druck die Festigkeit der Stücke noch bedeutend steigern können.

Da bei den gewöhnlichen Kipp'schen Apparaten sowohl der Glasstopfen, welcher den Tubulus der unteren Kugel verschliefst, als auch der eingeschliffene Hahn leicht durch den Gasdruck im Innern herausgeschleudert werden, Kautschukstopfen aber unter der Einw. des Chlors sehr schnell undicht werden, so hat Volhard in der v. Buttlar'schen Glashütte in Hedemünden Apparate anfertigen lassen, bei denen diese Glasteile leicht zu befestigen sind. Der Griff des Stopfens ist etwas eingeschnitten, um einem Stück Gummischlauch Halt zu geben, dessen Enden durch einen um den Tubus gelegten Drahtring festgehalten werden. Die so befestigte Schlinge wird über den Stopfen gezogen und hält diesen durch ihre Spannung fest; um den Stopfen herauszunehmen, zieht man die Gummischlinge zur Seite. Das Gasleitungsrohr, welches den Hahn trägt, ist unmittelbar hinter dem in den Tubus eingeschliffenen Stück stark verjüngt, so dafs auch dieses durch eine umgelegte und wie oben unter dem Tubusrand befestigte Gummischlinge festgehalten werden kann.

Das Chlor aus Chlorkalk wird von Kalilauge nicht vollständig absorbiert, hinterläfst vielmehr stets eine allerdings nur äufserst geringe Menge Sauerstoff. (A. **253**. 239—42.) Arendt.

Joh. Thiele, *Entwickelung von Stickoxyd.* Hierzu benutzt man die Reaktion:

$$FeCl_2 + NaNO_2 + 2HCl = FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO$$

und bedient sich des auf S. 629 beschriebenen und abgebildeten Apparats. Die Flasche wird mit einer salzsauren Lsg. von $FeCl_2$ oder $FeSO_4$ gefüllt, und in die Kugel kommt eine konz. Lsg. von Natriumnitrit. Da das käufliche $NaNO_2$ häufig Carbonat enthält, fällt man dasselbe zuvor durch $CaCl_2$. (A. **253**. 246.) Arendt.

Richard Anschütz u. **Norman P. Evans**, *Ein Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte des Antimonpentachlorids unter vermindertem Druck.* Der Apparat (Fig. 60) ist eine Modifikation des von La Coste angegebenen. Mittels der Fallvorrichtung *K* wird die abgewogene Substanz nach *V* gebracht, nachdem dort konstante Temperatur hergestellt ist, und die durch die Verdampfung verdrängte Luft wird in *A* gesammelt und gemessen. Nachdem das trockene $SbCl_5$ nach *K* gebracht ist, wird die Röhre *V* bis *C* von der Verbindung mit dem übrigen Apparat gel., an einem besonderen Trockenapparat bei vermindertem Druck getrocknet und wieder verbunden. *II* ist ein Manometer, bei *III* ist ein T-Rohr durch dessen einen durch *G* abschliefsbaren Schenkel der Apparat bis auf bestimmten Druck evakuiert wird. Um einen bestimmten Druck annähernd zu erhalten, ist der aus einer feinen Kapillare bestehende Regulator angebracht; durch Abbrechen der Kapillare, während die Pumpe in Thätigkeit ist, bis ein bestimmter Druck erreicht ist, kann man be-

wirken, daſs dieser Druck bestehen bleibt. Zum Schutze der Kapillaren ist über dasselbe das weite Rohr *R* gestülpt. Man erwärmt *V* bis zur Versuchstemperatur und evakuiert bei geöffneten *A*, *B* und *G*, bis der gewünsche Druck konstant geworden ist. *E* steht dabei so, daſs das — ausgekochte — W. in der Maſsröhre gerade mit dem Hahn abschneidet. Nachdem bei der Versuchstemperatur der Druck konstant geblieben ist, schlieſst man *G* und senkt *E*, bis es in gleicher Höhe mit *D* steht; dann läſst man die Substanz nach *V* herabfallen. Das Manometer zeigt sofort eine Drucksteigerung. Durch Verschieben von *E* wird das W. in *E* und *D* auf gleiches Niveau gebracht und, sobald das Manometer seinen früheren Stand erreicht hat, schlieſst man *A*, läſst durch den bei *N* befindlichen Dreiweghahn Luft in den Apparat und miſst das Luftvolum in der Röhre bei gewöhnlichem Druck.

Bei den Vers. mit $SbCl_5$ wurde ein Druck von 58 mm innegehalten, so daſs ein K. des Antimonpentachlorids von weniger als 140°, also unterhalb der Zersetzungstemperatur, erreicht wurde, und daſs andererseits, wenn Antimontrichlorid auftritt, dieses als Gas bestehen bleiben und so meſsbar würde (K_{ss} des $SbCl_3$ 102—130°). Die Beobachtungen erfolgten im Naphtalindampf, also bei 218°, und führten zu Zahlen (10,37, 9,79, 9,70 und 10,21), die wenig von den für $SbCl_5$ berechneten abwichen. Demnach muſs man annehmen, daſs entweder Antimon fünfwertig ist, oder daſs die Molekülverb. $SbCl_3 + Cl_2$ unter stark vermindertem Druck unzers. destillieren kann.

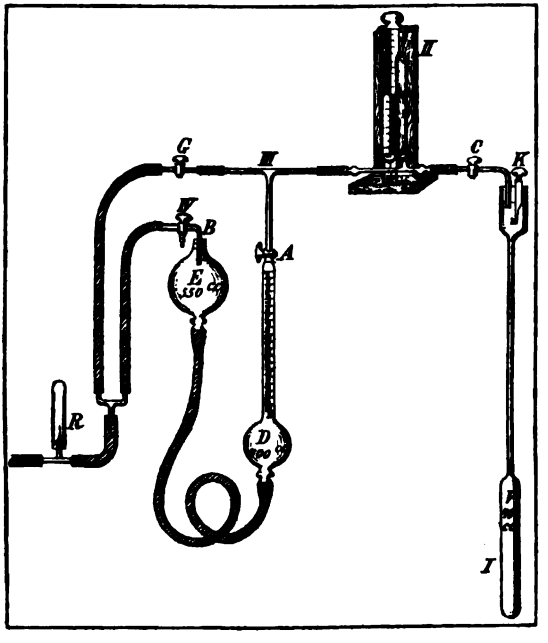


Fig. 60.

Schlieſslich verwahren sich Vff. energisch dagegen, durch die Resultate ihrer früheren Arbeit (**87**. 1014) die von KOSMANN auf Grund seiner „Hydrattheorie" vorhergesagten Rkk. (**87**. 12. 19) des Monohydrates des Antimonpentachlorids mit entwässerter Oxalsäure bestätigt zu haben. Nicht das Monohydrat, sondern Antimonpentachlorid haben Vff. auf Oxalsäure einwirken lassen und dabei die Verb. $(CO_2SbCl_4)_2$ erhalten. Die von KOSMANN für das Mono- und für das Tetrahydrat des Antimonpentachlorids gewählten Bezeichnungen entbehren der Begründung und haben nur das Verdienst, daſs man Rkk. aus ihnen voraussagen kann, die nicht existieren. (A. **253**. 95—105. Bonn.) BODLÄNDER.

V. H. Veley, *Über eine Untersuchungsmethode der Lösung von Metallen in Säuren.* In einer früheren Arbeit (**88**. 31) hat Vf. gezeigt, daſs ein groſser Teil der Unterss. über die Geschwindigkeit der Auflösung von Metallen in Säuren zu keinen zuverlässigen Ergebnissen führen konnte, weil nicht dafür gesorgt war, daſs die gasförmigen oder flüssigen, bzw. gel. Prodd. der Einw. von Säure auf Metall aus der Nähe des Metalls entfernt wurden. Vf. hat deshalb bei seinen Verss. Apparate an-

gewandt, durch die die Reaktionsprodd. beständig gleichmäfsig von der Nähe des Metalls entfernt werden, und bei denen die infolge der Rk. eintretende lokale Temperatursteigerung auf ein Minimum reduziert wird. Die beiden Uhrgläser (Fig. 61) sind mit einer hohlen Glaskugel verbunden, so, dafs der ganze Apparat in der angewandten Fl. schwimmt. Der Apparat befindet sich in einem Becherglas, dessen Durchmesser nicht viel gröfser als der der Kugel und der Uhrgläser ist. Unter dem unteren Uhrglas mündet ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, durch welchen ein möglichst gleichmäfsiger Strom von Kohlensäure in die Fl. geleitet wurde. Jede Blase hob das untere Uhrglas nach einer Seite und dadurch kam die im oberen Uhrglase befindliche Metallkugel ins Rollen, ohne der Form des Randes wegen von dem Uhrglas herabfallen zu können. Die zweite Blase CO_2 hob das Uhrglas wieder nach einer anderen Seite, so dafs die Kugel immer mit neuen Mengen Fl. in Berührung kam, während die Fl. selbst aufgerührt und dadurch gleichmäfsig gemischt wurde. In einem anderen vom Vf. angewandten Apparate befand sich das Metall auf einem Uhrglase, welches von aufsen durch einen Motor in gleichmäfsig rotierende Bewegung versetzt wurde. Die Vermischung der Fl. erfolgt auch in diesem Falle durch einen Strom CO_2. Mit diesen Apparaten untersuchte Vf. den Verlauf einer Rk., bei der kein gasförmiges Reaktionsprod. auftritt, nämlich die Lsg. von Kupfer in chromsäurehaltiger Schwefelsäure nach der Gleichung:

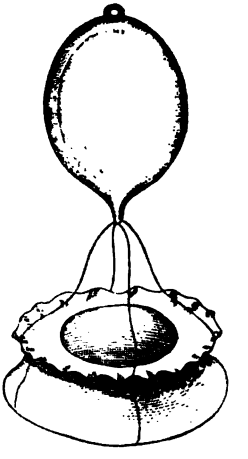


Fig. 61.

$$3\,Cu + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 = K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CuSO_4 + 7\,H_2O.$$

Es ergab sich, dafs unter den angewandten Bedingungen die Auflösung des Kupfers in der Zeiteinheit eine gleichförmige ist und proportional der der Säure ausgesetzten Oberfläche. Die Menge des aufgelösten Kupfers ist unter sonst gleichen Bedingungen von der Temperatur abhängig, und zwar so, dafs, wenn die Temperatur im arithmetischen Verhältnis steigt, die Menge des gröfsten Metalls im geometrischen Verhältnis zunimmt. Eine Temperaturerhöhung von je 30° bewirkt immer eine Verdoppelung der gel. Menge Kupfer, welches auch die Konzentration und die Acidität der angewandten Lsg. sei. Nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen die Menge der Schwefelsäure im arithmetischen Verhältnis zu, so steigt auch die Menge des gel. Kupfers im arithmetischen Verhältnis. Läfst man unter sonst gleichen Bedingungen die Menge des zugefügten Dichromats im arithmetischen Verhältnis steigen, so steigt die Menge des gröfsten Metalls zuerst sehr beträchtlich, nimmt von einer gewissen Konzentration an im arithmetischen Verhältnis zu und wird, wenn eine zweite Konzentrationsgrenze überschritten ist, nur wenig von der Menge des anwesenden Dichromats beeinflufst. (JCh. **55**. 361—82. Oxford.) BODLÄNDER.

H. Bäckström, *Krystallform des Bariumhyposulfits. Mit einem Holzschnitt.* Die bisher noch nicht in mefsbarer Gröfse dargestellten Krystalle hatten sich, mehrere Zentimeter grofs, in einer lang aufbewahrten Flasche, welche ursprünglich Schwefelbarium enthalten hatte, unter Abscheidung von Schwefel gebildet. Das Präparat ist rhombisch mit den Elementen $a:b:c = 0{,}7304:1:0{,}7248$ und hat die Formel $BaS_2O_3.H_2O$. Der Typus der Krystalle ist durch 010 und eine Reihe oszillatorisch kombinierter Brachyprismen ein prismatischer. Aufserdem hatte sich in der Flasche durch Einw. des durch Oxydation entstandenen Bariumhydrates auf das Glas ein

Bariumsilikat gebildet, nach MAUZELIUS von der Formel $BaSiO_3.5H_2O$, nach dem Vf. aber mit dem schon früher beschriebenen Baryumsilikat, für welches 6 oder $7\,H_2O$ angegeben werden, krystallographisch identisch. (ZKr. **17**. 98. 3/9. Stockholm.) NIES.

L. F. Nilson und **Otto Pettersson**, *Die Molekulargröfse des Aluminiumchlorids*. Frühere Unterss. der Vff. (**87**. 1277) hatten gezeigt, dafs dem Aluminiumchlorid eine zwischen 800, bis 1000° konstante DD. zukommt, welche der Formel $AlCl_3$ entspricht; nachdem aber später FRIEDEL und CRAFTS die DD. bei niederen Tempeperaturen zwischen 218° und 433° ebenfalls konstant, und zwar der DD. Al_2Cl_6 entsprechend fanden, haben Vff. ihre früheren Unterss. fortgesetzt, wobei sie sich bei Temperaturen über 460° des Gasverdrängungsverfahrens, bei niederen des DUMAS'schen bedienten. Für ein Dissociationsgebiet giebt nur die letztere Methode brauchbare Resultate, während man nach der ersteren immer kleinere Werte erhält, weil eben im Dissociationsgebiet die DD. auch vom äufseren Druck abhängt, und bei ersterem Verfahren der Partialdruck des in einem anderen indifferenten Gase vergasten Körpers kleiner als der äufsere Druck ist.

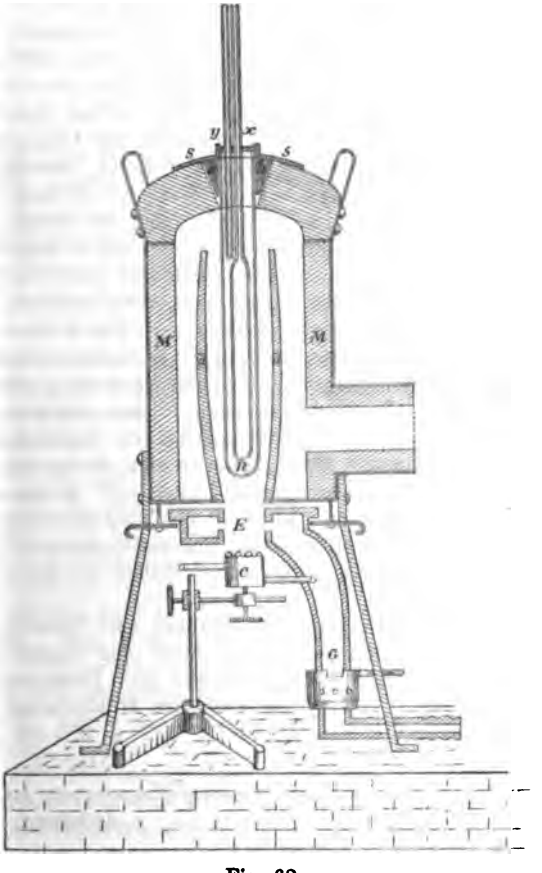


Fig. 62.

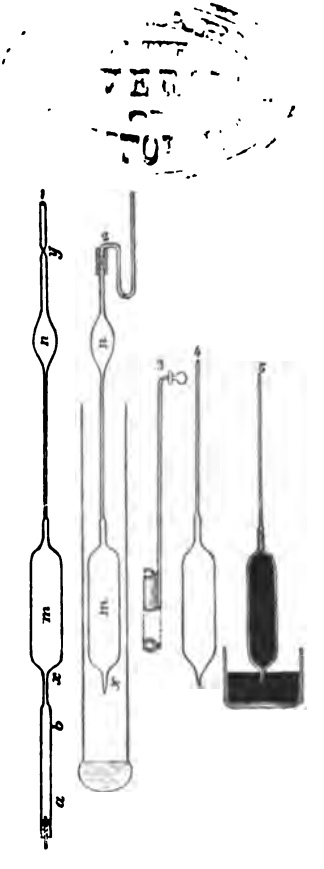


Fig. 63.

Zu den Messungen nach dem Gasverdrängungsverfahren diente der beifolgend abgezeichnete Apparat, der bis zu sehr hohen Temperaturen zu arbeiten erlaubte.

M ist ein MUENCKE'scher Ofen mit Gasbrenner und innerer Muffel *a* aus feuerfestem Thon. Die obere Öffnung des Ofens ist durch einen konischen Propf, ebenfalls aus feuerfestem Thon, verschlossen und von einem runden Asbestschirm *s* bedeckt, der das aus Bayeux-Porzellan gefertigte, unten verschlossene Luftbad *R* durchläßt. Letzteres ist durch den Asbestdeckel *x* verschlossen, welcher vom Versuchsapparat und Kompensator durchsetzt wird. Da die Einströmungsöffnung *E* für Luft und Gas vollkommen frei ist, und man eine mit Gas und komprimierter Luft zu speisende Gebläselampe anwenden kann, vermag man leicht Hitzegrade bis zu 1730° erzielen. Die zahlreichen Verss. zeigten, daſs der Aluminiumchloriddampf zwischen 440 bis 758° sich in einem Zustande fortwährender Dissociation befindet und erst bei etwa 800° einen normalen Gaszustand, entsprechend der Formel $AlCl_3$, erreicht; oberhalb 1000° findet eine geringe Zers. statt, indem die Dichte unter den normalen Wert sinkt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daſs diese Abnahme durch Einw. des $AlCl_3$ auf das Pt der Apparate bei so hohen Temperaturen verursacht ist.

Um das Verhalten der DD. bei niederen Temperaturen nach DUMAS' Methode zu studieren, dienten Glasgefäſse von der Form 1 (Fig. 63). Zunächst wurde durch Überleiten von trockenem HCl über bei *a* befindliches Al die Verb. hergestellt, hierauf CO_2 eingeleitet und durch schwaches Erhitzen die Sublimation des $AlCl_3$ nach *m* hin bewerkstelligt. Die bei *x* und *y* abgeschmolzenen Röhren konnten nun beliebig lange bis zum eigentlichen Vers. aufbewahrt werden. Ein solches Rohr wurde nun in einem Mantelrohre 2 passend aufgehängt, und, nachdem die Dämpfe der darin sd. Substanz *m* zu bespülen begannen, seiner Spitze *y* beraubt, welche durch ein U-förmiges Rohr und Gummidichtung ersetzt wurde. Wenn die Chloriddämpfe das enge Verbindungsstück zwischen *m* und *n* erreichten, lag die Gefahr vor, daſs dieses sich durch Abscheidung von festem $AlCl_3$ verstopfe und wurde daher die schwach glühend gemachte heiſse Zange 3 in seiner Nähe auf und ab geschoben und so das kapillare Verbindungsstück auf hinreichend hoher Temperatur erhalten. Im geeigneten Augenblick wurde dann letzteres abgeschmolzen und die nötigen Wägungen gemacht. Um zu bestimmen, wie viel CO_2 noch in *m* zurückgeblieben war, wurde die untere Spitze *x* unter Quecksilber geöffnet (5), welches dann *m* bis auf einen sehr kleinen Raum erfüllte. Als Heizfl. dienten zum Sieden erhitztes Nitrobenzol (209°), Eugenol (250°), Diphenylamin (301°), Quecksilber (357°), Antimontrijodid (401°), Schwefel (440°). Die DD. nahm bei diesen Temperaturen stetig von 9,90 bis 8,79° ab, während die der Formel Al_2Cl_6 entsprechende Dichte 9,20° beträgt. Vff. schlieſsen daher, daſs das Aluminiumchlorid erst bei 800° den vollkommenen Gaszustand erreicht und unter dieser Temperatur sich in einem Dissociationszustande befindet; sie lassen als einzig zulässige Formel $AlCl_3$ gelten und halten die Dreiwertigkeit des Aluminiums für bewiesen.

Auch die obigen Messungen lehren, wie die früheren von FRIEDEL und CRAFTS, daſs die DD. eines im Dissociationszustande befindlichen Gases nach dem Gasverdrängungsverfahren nicht sicher bestimmt werden kann. Während nach jenem die DD. der $AlCl_3$ bei 440° zu etwa 7,6 sich ergab, lieferten die nach dem DUMAS'schen Verfahren angestellten Messungen mit Sicherheit den Wert 8,79. (ZP. **4**. 206—25. 20/8. Stockholm.) NERNST.

Berthelot, *Neue Versuche über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu Chromsäure.* (An. [6.] **17**. 41—65. — C. **89**. I. 503.) ARENDT.

E. Reichardt, *Zinkstaub.* Ein für technische Zwecke verwandter Zinkstaub, der aber nur eine geringe Wirksamkeit hatte, bestand aus 92,92% Zink, 2,46% Blei, 3,10% Kadmium und 0,4% in Säuren unl. Bestandteile. Der Zinkstaub enthielt also nur die zu erwartenden mit verflüchteten Metalle, zeichnete sich aber durch einen sehr hohen Gehalt an Kadmium aus. (Ar. [3.] **27**. 752—53.) BODLÄNDER.

Léo Vignon, *Über die Einwirkung von Wasser auf Zinnchlorid.* Überläfst man eine Lsg. von Zinnchlorid mittlerer Konzentration sich selbst, bei gewöhnlicher Temperatur, so erfährt dieselbe Umänderungen, indem $SnCl_4$ und W. auf einander wirken. Die Erscheinung ist verbunden mit einer Änderung in dem Säurecharakter des Zinnoxyds. Wss. Lsgg. von $SnCl_4$ müssen als Mischungen von W., HCl und Zinnoxyd angesehen werden. Es folgt dies zunächst aus der vom Vf. auf kalorimetrischem Wege festgestellten geringen Basizität des Zinnoxydes gegen HCl, läfst sich aber auch auf anderer Weise zeigen. Eine Zinnchloridlsg. entwickelt bei Zers. mit KHO verschiedene Wärmemengen, je nachdem sie frisch bereitet oder längere Zeit gestanden hat. Diese Änderung kann nur darauf beruhen, dafs in der Lsg. Zinnoxyd ist, welches mit Kali um so weniger Wärme entwickelt, je mehr es sich weiter polymerisiert hat. Versetzt man ferner eine Zinnchloridlsg. von gewisser Verdünnug mit überschüssiger Kalilauge, so erhält man anfangs eine klare Lsg., welche aber endlich nach mehreren Stunden eine Trübung durch die Bildung eines K-Polystannats $S_nO_{2n+1}K_2(H_2O)_{n-1}$ giebt. Nach einigen Tagen bei gewöhnl. Temperatur trübt sich eine verd. Zinnchloridlsg. u. giebt einen Nd. von polymerisiertem Zinnoxyd. Erhöhung der Temperatur beschleunigt, Gegenwart von HCl verzögert diese Polymerisierung. Erhitzt man eine Zinnchloridlsg. von geeigneter Verdünnung mehrere Stunden auf 150°, so scheidet sich ein Teil des Zinnoxydes unl. ab, und die Menge desselben wächst mit der Verd. der Fl. Aufser der HCl verlangsamen auch NaCl und KCl die Polymerisation, wenn auch nicht so energisch wie HCl. Ein direkter Versuch zeigte den Einfluſs von KCl. Erhitzt man Metazinnsäure $S_5O_{11}H_220H_2O$ (1 Mol.) mit KCl (20 Mol.) und wenig W. 4 Stunden auf 150°, so erhält man eine Rückbildung in Zinnsäure, wie die vermehrte Wärmeentwickelung mit Kali zeigt. Vor der Rk. 11,5 Cal., nach derselben 23,0 Cal. Die bekannte Umwandlung der Metazinnsäure in Zinnsäure durch konz. HCl gehört in dieselbe Klasse von Erscheinungen. (Cr. **109.** 372—75. [26/8.*].) SACHSSE.

R. Reichardt, *Verfälschte Bleiglätte.* Eine Glätte, die sich als unbrauchbar für die Glasur erwies, indem sie zusammenschmolz, und sich nur stellenweise mit dem gebrannten Thongefäfs vereinte, enthielt 80% Bleioxyd, 14,5% Schwerspat und aufserdem Kieselsäure, Thonerde und wenig W. Beim Lösen in HNO_3 blieb ein tiefroter Rückstand, der aber nicht Mennige war, sondern Bolus, welcher wahrscheinlich zugesetzt war, um das Schwerspatpulver zu verdecken. (Ar. [3.] **27.** 753.) BODLÄNDER.

P. A. von Scherpenberg, *Über das Verhalten des Wismutes zu Schwefel und Selen.* Vf. hat festgestellt, dafs eine höhere Schwefelverb. als das Wismuttrisulfid nicht bildungsfähig ist; die Existenz der bisher nicht bekannten Oxysulfidverb. von der Formel Bi_2O_3S ist mit Sicherheit anzunehmen und entsteht bei der Einw. von trockenem H_2S auf Bismutpentoxyd, welches in siedendem Bzl. suspendiert erhalten wird. Wss. H_2S greift Bi_2O_5 nicht oder nur kaum an.

Um zu sehen, ob nicht Doppelsulfide, wie die von SCHNEIDER (POGG. An. 1854. **91.** 404) angegebenen, jedoch mit höherem S-Gehalt erhalten werden können, wurde Bi_2O_5 mit konz. Schwefelkaliumlsg. in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Es bildete sich das Bi_2O_3. Schmilzt man aber Bi_2O_5 mit Kaliumpolysulfid, das vorher zur Trockne eingedampft war, zusammen, so bleibt die Doppelverb. $Bi_2S_3.K_2S$ krystall. zurück. Die von P. MUIR (**78.** 370. 453) erhobenen Bedenken gegen die Existenz von Doppelverb. zwischen Bi_2S_3 und Schwefelkalium sind daher unbegründet.

Das Selen verhält sich dem Bismut gegenüber analog dem Schwefel; es existiert eine analoge Doppelverb. von Bi_2Se_3 mit K_2Se. Es darf wohl auch die Existenz eines Wismutoxyselenits, Bi_2O_3Se, vorausgesetzt werden.

Bei der Analyse der dargestellten Verbb. wurde die Substanz mit rauchender HNO_3 oxydiert, fast bis zur Trockne eingedampft, mit W. aufgenommen, das Bi mit

kohlensaurem Ammon gefällt und als Bi_2O_3 bestimmt. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ festgestellt. Bei der Oxydation der Selenverbb. fiel während der Behandlung mit HNO_3 ein grofser Teil des Selens mit aus; daher wurden die Selenverbb. mit Salpeter und Soda geschmolzen. Der im W. l. Teil der Schmelze wurde zur Zerstörung der HNO_3 und HNO_2 mit HCl eingedampft, wobei die Selensäure in selenige Säure überging, und aus dieser das Selen mit SO_2 gefällt und gewogen. (Mitteil. pharm. Inst. Erlangen. 2 Hft. 1—12.) PROSKAUER.

A. Fock. *Krystallographisch-chemische Untersuchungen;* 5. Reihe; *Zur Kenntnis der vanadinsauren Salze.* 1. *Vanadinsaures Kalium*, von RADAU, dargestellt durch Schmelzen von Vanadinsäureanhydrid und Kaliumcarbonat, wobei ein krystallographisch nicht näher bestimmbares Salz der Zus. $KVO_3.H_2O$ fällt; der h. Lsg. dieses Salzes Essigsäure zugesetzt, liefert ein dimorphes Salz der Zus. $2K_2V_5O_{14}.9H_2O$, so zwar, dafs sich beide Modifikationen neben einander bilden, A aber durch Umkrystallisieren in B übergeführt werden kann. A. ist von prismatischem, B von pyramidalem Typus, beide monoklin mit folgenden Elementen:

A. $a:b:c = 0{,}5902:1:0{,}6040$; $ac = 62°\,20'$;
B. $a:b:c = 1{,}5931:1:3{,}0752$; $ac = 78°\,10'$.

2. *Vanadinsaures Strontiumkalium*, von MANASSE dargestellt; konz. Lsgg. von Kaliumbivanadinat und Strontiumchlorid unter Zusatz von Essigsäure liefern ein Salz der Zus. $KV_{14}O_{39}.3OH_2O + 3Sr_4V_{14}O_{39}.30H_2O$ mit den krystallographischen Elementen der monoklinen Krystalle $a:b:c = 1{,}4729:1:1{,}3744$; $ac = 83°\,45'$. — 3. *Vanadinsaures Barium*, von MANASSE, wie das vorige Salz unter Anwendung von Bariumchlorid dargestellt, hat die Formel $Ba_2V_{10}O_{28}.\ 19H_2O$ und ist triklin mit $a:b:c = 0{,}7805:1:0{,}9528$; $bc = 116°\,53'$; $ac = 122°\,13'$; $ab = 71°\,9'$. — 4. *Vanadinsaures Magnesium*, von MANASSE dargestellt; Kaliumvanadinat und Magnesiumsulfat werden bei Ggw. von Essigsäure gemischt. Das Salz von der Zus. $2(MgV_2O_6).19H_2O$ ist triklin mit $a:b:c = 0{,}7928:1:0{,}9506$; $bc = 114°\,28'$; $ac = 108°\,15'$; $ab = 74°\,17'$. — 5. *Vanadinsaures Zinkkalium*, von RADAU dargestellt; vier auf verschiedenem Wege erhaltene Präparate erwiesen sich chemisch und krystallographisch als identisch; a entsteht durch Verdunstung des roten Filtrates, aus welchem ein weifser Nd. gefallen ist; wird dieser mit h. W. und verd. Essigsäure gelöst, so bildet sich nach zwei Monaten b; c entsteht bei Anwendung konz. Essigsäure als Lösungsmittel des ursprünglich weifsen Nd.; d endlich bei Anwendung von Zinksulfat und fünffach drittelfach vanadinsaurem Kalium gewonnen. Die Analysen ergaben unter Vergleich mit der Formel $KZnV_5O_{14}.8H_2O$:

	a.	b.	c.	d.	Formel
K_2O	6,8	6,0	n. bst.	6,7	6,46
ZnO	10,8	10,9	11,1	10,8	11,12
V_2O_5	62,2	63,3	62,5	6,0	62,64
H_2O	20,2	19,9	20,25	20,1	19,78.

Die Krystalle sind triklin mit $a:b:c = 0{,}8025:1:0{,}9675$; $bc = 115°\,2'$; $ac = 109°\,39'$; $ac = 74°\,57'$. — 6. *Vanadinsaures Mangankalium*, von RADAU dargestellt, und zwar wurden zwei morphologisch identische Körper erhalten, die sich aber chemisch dadurch unterschieden, dafs b nur halb soviel Kalium als a enthielt, ein Umstand der durch Einschlufs von Vanadinsäure in b erkärt wird, so dafs beide Körper auf die Formel $KMnV_5O_{14}.8H_2O$ zu beziehen wären. Die Krystalle sind triklin; $a:b:c = 0{,}7952:1:0{,}9678$; $bc = 114°\,22'$; $ac = 108°\,35'$; $ab = 74°\,54'$. a bildet sich aus dem beim Mischen von normalem Kaliumvanadat und Mangansulfat entstandenen und dann wieder durch Essigsäure aufgelösten Nd. nach einigen Tagen, b nach etwa 6 Monaten. Die Analyse ergab:

	V_2O_5	MnO	K_2O	H_2O	Summe
a.	64,1	9,8	7,2	20,2	101,3
b.	65,1	11,35	n. bst.	20,1	—.

7. *Vanadinsaures Kobaltkalium*, von RADAU dargestellt; drei chemisch und allographisch identische Präparate wurden durch Behandlung eines Gemisches Kaliumvanadat und Kobaltsulfat mit Essigsäure erhalten, und zwar a mit nor-m, b mit fünfdrittelfach und c mit zweifach saurem Kaliumvanadat. Alle lysen führen zur Formel $KCoV_2O_{14} + 8H_2O$:

	a.	b.	c.	Formel
K_2O	6,1	6,5	6,2	6,50
CoO	10,6	10,5	10,6	10,39
V_2O_5	62,4	63,1	63,1	63,16
H_2O	20,9	20,1	20,1	19,95.

Die krystallographische Charakteristik lautet: triklin mit a : b : c = 0,7861 : 1 : 79; bc = 114° 49′; ac = 109° 20′; ab = 75° 5′. — 8. *Vanadinsaures Kupferkalium*, RADAU durch Mischen von fünfdrittelfach vanadinsaurem Kalium und Kupfer-t erhalten, indem sich aus der Lsg. nach mehreren Monaten schöne gelbbraune talle absetzen, welche, wie die Analyse zeigt, der Formel $KCuV_2O_{14} + 17H_2O$ prechen:

	gef. K_2O	CuO	V_2O_5	H_2O
Analyse	3,9	5,9	65,1	24,5
Formel	3,74	6,31	65,26	24,69.

Die Krystalle sind triklin mit a : b : c = 0,9382 : 1 : 1,1059; bc = 98° 45′; ac = 5′; ab = 85° 33′. Um die Isomorphie der Reihe, zu welcher das Magnesium-, m-, Kobalt-, Zink- und Manganvanadat gehört (vielleicht auch die entsprechenden m- und Strontiumsalze), auch chemischer seits zum Ausdruck zu bringen, t der Vf. für das W. eine verschiedene Rolle an und betrachtet es teils als titutions-, teils als Krystallwasser, und es gelingt ihm, die genannten Salze auf gemeinschaftliche Formel $RVO_3 + xH_2O$ zu beziehen, in welcher x wenig von verschieden ist. (ZKr. 17. 1—18. 3/9. Berlin.) NIES.

James Riley, *Legierungen von Nickel und Stahl.* Die Legierungen können in m Martinofen gewonnen werden; Nickel geht dabei nicht in die Schlacke über; Gießen sind keine besonderen Vorrichtungen notwendig. Der richtig erzeugte kelstahl von gehöriger Zus. läßt sich eben so gut schmieden und walzen, wie r andere Stahl. Die Elastizitätsgrenze, die Bruchgrenze, die Dehnung und die traktion wurde an verschiedenen Sorten Nickelstahl mit wechselnden Nickel-, lenstoff- und Mangangehalt untersucht. Ein Nickelstahl mit 4,7% Ni, 0,22% C 0,23% Si gab, verglichen mit gewöhnlichem Stahl, eine Erhöhung der Elastizitäts-nze von 24,8 auf 38,8 kg auf den qmm, der Bruchgrenze von 46,4 auf 62,6 kg den qmm, während Dehnung und Kontraktion nicht erheblich beeinflußt waren. Nickel übt eine sehr stark härtende Wirkung aus; ein Stahl mit 10% Ni war, hl sein Gehalt an C nur 0,27 betrug, zu hart zum Bearbeiten. Die härtende kung des Nickels steigt bis zu einem Gehalt von 20%, während ein weiter nder Nickelgehalt den Stahl weicher und dehnbarer macht. Ein Nickelstahl 5% Ni wies eine Erniedrigung der Elastizitätsgrenze auf 23,36 kg im gewalzten ausgeglühten Stahl auf, während die Bruchgrenze 65,13 war; die Dehnbarkeit, e durch die Ausdehnung vor dem Bruch gezeigt wird, war hier sehr bedeutend, ich 40% bei 200 mm Markendistanz. Man kann die Härte der Legierungen ie deren Bruch- und Elastizitätsgrenze sehr erhöhen; ein Stück zeigte 147,9 kg

Festigkeit, 83,5 kg Elastizitätsgrenze, 9,37% Dehnung auf 100 mm Markendistanz und 49,2% Kontraktion. Auch Torsionsversuche wurden angestellt, bei denen schon Stahl mit 1% Ni gute Resultate aufwies.

Vf. erklärt die guten Eigenschaften des Nickelstahles im Anschluſs an die Theorie von Chermoff, wonach im Stahl die Eisenkrystalle durch einen Cement aus Eisencarbid verkittet seien, dadurch, daſs dieser Cement durch die Aufnahme von Nickel die Eigenschaft erlangt, die Zwischenräume zwischen den Krystallen besser auszufüllen, und daſs die E. des Cementes der der Eisenkrystalle näher kommt, wodurch ein innigeres Gefüge erreicht wird. Legierungen von mehr als 25% können wegen der groſsen Dehnbarkeit und Festigkeit und wegen der Eigenschaft, nicht zu korrodieren für Stanzprodd., kleine Kessel etc. verwandt werden, Legierungen von 5—25% geben guten Werkzeugstahl, Legierungen unter 5% haben wegen der um vieles höheren Festigkeit bei sonst gleicher Qualität und Dehnbarkeit die gröſste Bedeutung, namentlich als Material für Schiffsmaschinen, für Brückenkonstruktionen und vielleicht für militärische Zwecke. (EM. 17/5. 1889; Ö. **37**. 383—86,) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Richard Anschütz und **Arthur R. Haslam**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloralid: Trichlormilchsäuretetrachloräthylidenäther* (vgl. **37**. 1024). Das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloralid entstehende Chlorid, $C_5HCl_7O_3$, hat K. 276°. Da Chloralid Trichlormilchsäuretrichloräthylidenäther ist, so muſs das neue Chlorid entweder die Formel I oder II haben:

I $\begin{matrix} COO \\ | \\ CClO \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}>CHCCl_3$ II $\begin{matrix} COO \\ | \\ CHO \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}>CCl.CCl_3$

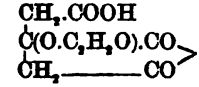
Da bei der Einw. von Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol das Chloralid in Trichlormilchsäure- und Trichloressigsäureäther gespalten wird, so war dadurch die Formel II bewiesen; hätte das Chlorid die Konstitution I, so hätte man annehmen sollen, daſs bei der Spaltung ein Äther der Trichlorbrenztraubensäure und das entsprechende Alkoholat des Chlorals entstehe. Durch W. wird das Chlorid, welches also ein Trichlormilchsäureperchloräthylidenäther ist, in Trichlormilchsäure und Trichloressigsäure zerlegt; bei Einw. von Anilin entstand neben Anilinchlorhydrat das Anilid der Trichlormilchsäure, F. 164—165°, und Trichloracetanilid. Der Vers., durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid zu dem Perchlormilchsäuretetrachloräthylidenäther zu gelangen, hatte keinen Erfolg; es entstanden Trichloracetylchlorid, CO, HCl und PCl_3. (A. **253**. 121—31.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz und **Arthur R. Haslam**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure: Tetrachlorpropionylchlorid.* Trichlormilchsäure reagiert schon bei 70° mit PCl_5; es entsteht Tetrachlorpropionylchlorid, $CCl_3.CHCl.COCl$, farblose Fl. von K_{12}. 140—142° und D^{20}_4.1,56310. Mit k. W. entsteht nicht Tetrachlorpropionsäure, sondern, indem auch die CHCl-Gruppe angegriffen wird, Trichlormilchsäure. Mit A. entsteht in analoger Weise der Diäthyläther, $CCl_3.CHOC_2H_5.CO_2.C_2H_5$, fl., K_{12}.128—130°, D^{20}_4.1,34115. (A. **253**. 132—35.) BODLÄNDER.

P. Melikoff und **M. Feldmann**, *Über die Oxycitraconsäure und einige ihrer Derivate.* Es sollte geprüft werden, ob auch die aus der Citraconsäure abgeleitete Glycidsäure ebenso, wie die aus den einbasischen ungesättigten Säuren entstehenden Glycidsäuren die Eigenschaft habe, die Elemente der Halogenwasserstoffsäuren, des W. oder des NH_3 zu addieren. Schon die freie Citraconsäure kann leicht unterchlorige Säure addieren. Durch Einleiten von Chlor in die verd. wss. Lsg. des citraconsauren Natriums wurde Chlorcitramalsäure, $C_5H_7ClO_5$, erhalten; diese gab, mit

alkoh. Kali behandelt, Oxycitraconsäure, $C_5H_6O_5$, dessen Silbersalz mit Jodäthyl den Ä. $C_5H_4O(CO_2.C_2H_5)_2$, K. 244—245°, gab. Die Oxycitraconsäure addiert leicht HCl und bildet die Säure $C_5H_7ClO_5$, die leicht von der durch Addition von unterchloriger Säure zu Citraconsäure entstehenden Chloroxysäure zu unterscheiden ist. Die Salze sind sehr unbeständig; das Calciumsalz hat 2 W. Leicht gelingt auch die Addition von HBr; es entsteht die Verb. $C_5H_7BrO_5$, F. 156°. Bei Addition von Ammoniak zur Oxycitraconsäure entsteht die einbasische Amidocitramalsäure, $C_3H_4(NH_2)OH(CO_2H)_2$, von der das Calcium-, Barium- und Kupfersalz dargestellt wurden. Beim Auflösen der Amidocitramalsäure in HCl entsteht die bei 100° schm. Verb. $C_5H_4(NH_2)OH(CO_2H)_2 + HCl$. Danach ist die Oxycitraconsäure als eine Glycidsäure aufzufassen, was auch dadurch bestätigt wird, daſs sie mit Hydroxylamin sich nicht verbindet und daſs ihr Ester mit Kaliumäthylat nicht reagiert. (A. **253**. 87—95. Odessa.) BODLÄNDER.

A. E. Tutton, *Krystallform des Acetylcitronensäureanhydrids.* (Mit einem Holzschnitt.) Das aus einem Gemische von Chlf. und Aceton durch Umkrystallisieren erhaltene Präparat, F. 124°, zeigt rhombische Formen von prismatischem Typus u. den Elementen a : b : c = 0,6856 : 1 : 1,0023.



(ZKr. **17**. 99—100. 3/9. London.) NIES.

Emil Fromm, *Über Disulfone und Trisulfone.* Über einen Teil der Verss. hat Vf. schon früher (**88**. 324) kurz berichtet. Es wurden Methenyldisulfone vom Typus $RCH(SO_2R)_2$, Methylendisulfone vom Typus $H_2C(SO_2R)_2$, und Trisulfone vom Typus $HC(SO_2R)_3$ dargestellt. Das Äthylidendiäthylsulfon wurde durch Oxydation des Äthylmerkaptans des Acetaldehyds, $H_3C.CH(SC_2H_5)_2$, dargestellt; letzterer Körper entsteht bei Vermischen von Acetaldehyd mit Äthylmerkaptan in Ggw. von Chlorzink und ist ein unangenehm riechendes, farbloses Öl vom K. 187°. Bei Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. entsteht das Disulfon vom F. 75° und K. 320°; daneben bildet sich Äthylsulfonsäure. Beim Stehenlassen des Disulfons mit Bromwasser bildet sich das Bromid $H_3C.CBr(SO_2.C_2H_5)_2$, F. 115°, dasselbe giebt an kochende Alkalien sein Brom ab. Es entsteht aber nicht ein A., sondern es wird ein Teil des Disulfons regeneriert, ein anderer wird weiter zu Sulfosäure und Schwefelsäure oxydiert. Das Chlorid, $H_3C.CCl(SO_2.C_2H_5)_2$, entsteht bei Erhitzung des Disulfons mit Natriumalkoholat und Benzolsulfonchlorid nach der Gleichung:

$$H_3CCH(SO_2.C_2H_5)_2 + ClSO_2C_6H_5 + NaO.C_2H_5 = H_3CCCl(SO_2.C_2H_5)_2 + NaSO_2C_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Das Chlorid hat F. 102—103°. Das Jodid entsteht aus Jod und Disulfon und hat F. 128—129°. Die Methylendisulfone haben saure Eigenschaften, die, wiewohl Salze nicht isoliert werden konnten sich dadurch zeigen, daſs sie sich in Alkalien leichter als in W. lösen. Die alkalischen Lsgg. reagieren mit Alkyljodiden unter Ersatz des H, resp. Na durch Alkyl. Es wurden gebildet das Diäthylsulfondimethylmethan (*Sulfonal*) und das Diäthylsulfonäthylmethylmethan, F. 76°. Aus dem Äthylmerkaptal des Propionaldehyds, K. 196—200°, wurde das Propylidendiäthylsulfon, F. 77—78°, aus dem Äthylmerkaptal des Isobutylaldehyds, K. 200—210°, wurde das Isobutylidendiäthylsulfon, F. 94°, und aus dem Äthylmerkaptal des Benzaldehyds, K. 250—255°, wurde das Benzylidendiäthylsulfon, F. 133—134°, und aus letzterem das Diäthylsulfonphenylmethylmethan, F. 100—101°, dargestellt.

Zur Darst. der Methylendisulfone wurden Alkylmerkaptale des Formaldehyds oxydiert. Das Äthylmerkaptal des Formaldehyds hat K. 178—181°. Das Diäthylsulfonmethan hat F. 104°, das durch Einw. von Methyljodid auf dessen alkal. Lsg. entstehende Prod. ist Sulfonal, das Diäthylsulfondiäthylmethan hat F. 86—88°. Im Diäthylsulfonmethan werden leicht 2H durch Halogene ersetzt; das Reaktionsprod.

mit Cl hat F. 98—99°, das mit Brom F. 131°, das mit Jod 176—177°. Im Dibromid wird Brom leicht durch Alkalien abgespalten; es entsteht aber auch hier kein A., sondern es wird ein Teil des Dibromides reduziert und ein anderer Teil weiter oxydiert. Der Phenylmerkaptal des Formaldehyds ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig, das daraus gewonnene Diphenylsulfonmethan hat F. 118—119°, das aus letzterem entstehende Diphenylsulfondimethylmethan hat F. 182°, und das Diphenylsulfondiäthylmethan hat F. 130—131°.

Als das Diäthylsulfondibrommethan mit Natriumphenylmerkaptid erhitzt wurde in der Absicht, das Brom gegen Radikale auszutauschen, entstand neben Phenyldisulfid Diäthylsulfonthiophenylmethan nach der Gleichung:

$$Br_2C(SO_2C_2H_5)_2 + 3\,NaSC_6H_5 = (H_5C_6S)NaC(SO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaBr + (SC_6H_5)_2.$$

Der Körper hat F. 86°, ist in k. W. unl., in h. W. wl., ll. in Natronlauge und treibt aus Carbonaten CO_2 aus. Bei Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. entsteht Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan, $C_6H_5SO_2HC(SO_2C_2H_5)_2$, also ein *Trisulfon;* es hat F. 165—166°, stark saure Eigenschaften, indem seine wss. Lsg. Lackmus rötet, CO_2 aus Carbonaten austreibt u. indem es aus alkal. Lsgg. weder durch CO_2, noch durch Essigsäure gefällt wird. (A. **253**. 135—67. Freiburg i. B. Laboratorium von Baumann.) Bodländer.

Robert Behrend, *Über Alkylderivate des Methyluracils und des Nitrouracils.* Unter des Vf's. Leitung sind die nachfolgenden Unterss. von J. Hoffmann und M. Lehmann hervorgegangen. Die Entstehung von mono- und dialkyliertem Methyluracil unter Rückbildung von Methyluracil bei Einw. von Halogenalkylen auf das Kalisalz des Methyluracils, während doch freies Methyluracil durch Halogenalkyle nicht angegriffen wird, erklärt Vf. durch eine intermediäre teilweise Umsetzung des monalkylierten Methyluracils mit Kaliummethyluracil unter Bild. des Kalisalzes des monalkylierten Methyluracils. Seine frühere Angabe (A. **229**. 22), daſs der aus Kaliummethyluracil und Jodmethyl neben Trimethyluracil entstehende, bei 219° schm. Körper ein Dihydrür des Methyluracils sei, stellt Vf. jetzt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hoffnann (s. das folgende Referat) jetzt dahin richtig, daſs der Körper Dimethyluracil ist. Der Körper $C_{10}H_{12}N_4O_5J_2$, von dem (A. **229**. 21) angegeben war, daſs er durch Behandlung von Methyluracil mit Jod in alkal. Lsg. entstanden sei, hatte sich durch Einw. von HJ bei 180° gebildet. (A. **253**. 65—68. Leipzig.) Bodländer.

Julius Hoffmann, *Alkylderivate des Methyluracils.* Wurde Kaliummethyluracil mit drei Molekülen Brommethyl im geschlossenen Rohre 5—6 Stunden auf 150 bis 155° erhitzt, so entstand ein Gemisch von Äthyl- und Diäthylmethyluracil; das Reaktionsprod. wurde nach Entfernung des Brommethyls mit Chloroform ausgezogen, und aus dem Rückstande des Auszuges wurde das Äthylmethyluracil durch Umkrystallisieren aus A. isoliert; das Diäthylderivat bleibt in den Mutterlaugen gelöst und wurde aus Ä. umkrystallisiert. Das Äthylmethyluracil hat F. 195°, ist unl. in Ä. und PAe., wl. in k. A. und W., ll. in Chlf. und Bromäthyl. Wird die Lsg. in kalter Kalilauge mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich ein Nd. der Zus. $C_6H_4(C_2H_5)AgN_2O_2$ aus. Das Diäthylderivat hat F. 52—53°, ist ll. in Chlf., A., Ä. und W. In dem Rückstande von der Behandlung des Rkprod. mit Chlf. war neben Bromkalium noch Methyluracil vorhanden. Jodäthyl gab mit Kaliummethyluracil dieselben Prodd. wie Bromäthyl. Bei Einw. von Brommethyl auf Kaliummethyluracil entstand Trimethyl- und Dimethyluracil. Bei Behandlung von Kaliummethyluracil mit konz. HJ entstand Methyluracildijodür; tiefviolette schöne Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Jod verlieren. Bei Behandlung der Krystalle mit Chlf. kann das Jod vollständig entfernt werden, so daſs reines Methyluracil zurückbleibt. (A. **253**. 68—77. Leipzig.) Bodländer.

Max Lehmann, *Über alkylierte Nitrouracile.* Erhitzt man Kaliumnitrouracil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl 2 Stdn. auf 140°, so entsteht Methylnitrouracil, $C_5H_5N_3O_4$, welches aus W. mit 1 Mol. W. krystallisiert und F. 255° hat. Aus A. krystallisiert der Körper wasserfrei. Ein Wasserstoffatom ist durch Metall ersetzbar; dargestellt wurden das Kalium-, Silber- und Bariumsalz. Bei Reduktion mit Zinn und HCl entstehen Methylisobarbitursäure und Methylamidouracil. Wird die salzsaure Lsg. des letzteren mit Kaliumcyanat vermischt, so entsteht Methylhydroxyxanthin, $C_6H_6N_4O_3$. Wird Methylnitrouracil mit Barytwasser im geschlossenen Rohre vier Stunden auf 160—170° erhitzt, so entsteht Ammoniak und Methylamin; die Methylgruppe ist also im Methylnitrouracil an Stickstoff gebunden. Wird Kalium- oder Silbermethylnitrouracil mit Jodmethyl auf 120—125° erhitzt, so entsteht Dimethylnitrouracil, $C_6H_7N_3O_4 + H_2O$, F. 154,5°. Die Verb. bildet keine Salze, wird mit Barytwasser geschmolzen, bei 130° gespalten, wobei sämtlicher Stickstoff in Form von Methylamin abgegeben wird. Das Äthylnitrouracil krystallisiert mit 1 W., hat F. 194,5°, bildet Salze und wird durch Zinn und HCl zu Äthylisobarbitursäure, F. 250°, und Äthylamidouracil reduziert. Das aus Silbermethylnitrouracil und Bromäthyl erhaltene Äthylmethylnitrouracil krystallisiert mit 1 W. und hat F. 109°; das analog dargestellte Methyläthylnitrouracil hat ebenfalls 1 W. und schm. bei 73°. (A. **253**. 77—87. Leipzig.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz und **William O. Emery**, *Über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure und auf Phenol.* Im Anschlusse an ihre frühere Arbeit (**87**. 1027) haben Vff. die Chlor-, Brom- und Schwefeladditionsprodd. der bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol entstehenden, früher beschriebenen Körper, nämlich: des Phenylphosphorigsäuredichlorids, $C_6H_5O.PCl_2$, des Diphenylphosphorigsäuremonochlorids, $(C_6H_5O)_2PCl$, und des Phosphorigsäuretriphenyläthers, $(C_6H_5O)_3P$, untersucht. Bei Einw. von Chlor entstehen daraus Phenylphosphorsäuretetrachlorid, $C_6H_5OPCl_4$, Diphenylphosphorsäuretrichlorid und das Triphenylphosphorsäuredichlorid. Während Phosphortrichlorid sich mit Brom nur sehr langsam und schwierig zu dem Körper PCl_3Br_2 vereinigt, addieren das Phenylphosphorigsäuredichlorid und das Diphenylphosphorigsäuremonochlorid, die als Phosphortrichlorid aufgefaßt werden können, in denen ein oder zwei Chlor durch eine, resp. zwei Phenoxylgruppen ersetzt sind, sehr leicht je zwei Atome Brom. Die Addition von Schwefel ist dagegen eine schwierigere, wenn im PCl_3 Chlor durch Phenoxylgruppen ersetzt ist; es wurden dargestellt das Phenylthiophosphorsäuredichlorid, $C_6H_5OPCl_2S$; Fl., K_{11}.119—120°, D^{20}_4.1,40593, das Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid, $(C_6H_5O)_2PSCl$, farblose Nadeln, F. 63—64°, K_{11}.194°, und der Thiophosphorsäuretriphenyläther, $(C_6H_5O)_3PS$, F. 49—50°, K_{11}.245°, D^{20}_4.1,23411. Es zeigt sich eine sehr große Ähnlichkeit der Schwefeladditionsprodd. mit den entsprechenden Sauerstoffverbb.; K., F. und D. der analogen Körper liegen sehr wenig auseinander, und die Eigenschaftsänderung, die der Ersatz eines O-Atomes durch ein analog gebundenes S-Atom hervorruft, scheint um so geringer zu sein, je größer das Molekül ist, in dem die Veränderung vor sich geht. (A. **253**. 105—21.) BODLÄNDER.

W. Muthmann und **W. Ramsay**, *Krystallographische Untersuchungen der Phtalsäure und einiger Derivate derselben.* 1. *Phtalsäure (Benzolorthodicarbonsäure)* $C_6H_4(CO_2)_2$: monoklin mit den Elementen a : b : c = 0,7084 : 1 : 1,3452; a c = 86° 21′. — 2. *Saures phtalsaures Natrium:* $C_6H_4\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2H\end{matrix}$ rhombisch; a : b : c = 0,7262 : 1 : 1,4197. — 3. *Saures phtalsaures Kalium:* $C_6H_4\begin{matrix}CO_2K\\CO_2H\end{matrix}$ rhombisch; a : b : c = 0,6705 : 1 : 1,3831. — 4. *Saures phtalsaures Ammonium*: $C_6H_4\begin{matrix}CO_2NH_4\\CO_2H\end{matrix}$ rhombisch; a : b : c = 0,5903 : 1 : 1,2021. — 5. *Dihydrophtalsäure*, $C_6H_6(CO_2H)_2$: F. = 215°; triklin; a : b : c = 0,65801 : 1 : 0,45964; b c = 99° 15′; a c = 109° 44′; a b = 89° 59′. — 6. *Tetrahydrophtalsäure*, (α_1 und α_2), $C_6H_8(CO_2H)_2$; ASTIÉ giebt vier verschiedene Säuren an, von denen nur

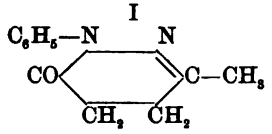
zwei (α_1 und α_2) meſsbare Krystalle bilden, und für welche ASTIÉ F. zu 205° und 204° bestimmte; die krystallographische Unters. ergab aber die Identität dieser beiden: monoklin; a : b : c = 0,39722 : 1 : 1,4109; a c = 85° 50′ 30″. — 7. *Hexahydrophtalsäure*, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$: F. = 215°; monoklin; a : b : c = 1,46245 : 1 : 0,40357. — Eine nähere krystallographische Verwandtschaft zwischen den drei zuletzt geschilderten Körpern wird am klarsten, wenn man den Formen der Phtalsäure eine andere Deutung dadurch giebt, daſs man die Hemipyramide 212 als Prisma 110 deutet, und wenn man für die Hexahydrophtalsäure die a- und c-Axe vertauscht, dann erhält man:

Phtalsäure	0,3535 : 1 : 1,4776	65° 0′.
Tetrahydrophtalsäure	0,39722 : 1 : 1,4109	85° 50′ 30″.
Hexahydrophtalsäure	0,40357 : 1 : 1,46245	81° 21′.

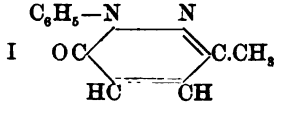
(ZKr. **17**. 73—84. 3/9. München.) NIES.

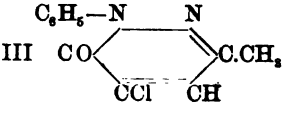
J. Volhard, *Über Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure.* Erhitzt man Bernsteinsäure längere Zeit zum Sieden, so geht dieselbe unter Verlust von W. und CO_2 in ein Doppellacton der Zus. $C_7H_8O_4$ über; dasselbe bildet rhombische Prismen (a : b : c = 0,3469 : 1 : 0,9816), F. 75°, K_{15}.200—205°. Durch Wasseraufnahme beim Kochen mit W. oder besser mit konz. Salzsäure geht das Dilacton in eine zweibasische Säure der Zus. $C_7H_{10}O_5$, F. 143°, über; Krystallform rhombisch (a : b : c = 0,7893 : 1 : x). Es wurden die neutralen und sauren Alkalisalze, die der Erdalkalien, des Mangans, Zinks, Kadmiums, Kupfers und Silbers dargestellt. Durch Behandlung der alkoh. Säurelsg. mit HCl-Gas wurden der Dimethylester, F. 56°, und K. 276—277°, sowie der Diäthylester, D^{13}.1,0862, gewonnen. Durch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und P_2O_5 wurde die Säure in das Lakton übergeführt; Phosphorsuperchlorid wirkt auf das Sauerstoffatom, welches die Säure aufserhalb der Carboxyle enthält, nicht ein. Mit Phenylhydrazin giebt die Säure ein bei 107—108° schm. Hydrazid der Zus. $C_{18}H_{16}N_2O_4$; das Hydrazid des Dimethylesters hat F. 88—90°, das des Äthylesters F. 67°. Mit Hydroxylamin bildet die Säure ein Oxim, F. 129°; das des Dimethylesters hat F. 52°, des Diäthylesters F. 38°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Essigsäure und CO_2. Bei Oxydation mit Salpetersäure und mit Permanganat entstanden Bernsteinsäure und Oxalsäure. Bei Reduktion mit Jodwasserstoff entstand Pimelinsäure. Aus allem geht hervor, daſs die Säure zwei Carboxyle enthält und daſs das fünfte Sauerstoffatom als Carbonyl vorhanden ist; die Bildung von Pimelinsäure bestätigt, daſs die Säure symmetrische Acetondiessigs. ist. Die Bild. ihres Dilaktons aus Bernsteinsäure ist analog der Einw. von Phtalsäureanhydrid auf Bernsteinsäure; ein Carbonyl des Bernsteinsäureanhydrids wirkt oxydierend auf das Methylen eines zweiten Bernsteinsäuremoleküles. Die Acetondiessigsäure erwies sich identisch mit der von LIEBEN und HAITINGER (MCh. **5**. 353) durch Erhitzen von Chelidonsäure mit Zink- und Essigsäure erhaltenen Hydrochelidonsäure; sie ist ferner identisch mit der von MARCKWALD (**88**. 38 und 737) aus Furfurakrylsäure dargestellten Propionondicarbonsäure. (A. **253**. 206—39. Halle a/S.) BODLÄNDER.

Friedrich Ach, *Über das Anhydrid der Phenylhydrazonlävulinsäure.* Vf. versuchte, durch Reduktion des Anhydrids der Phenylhydrazinlävulinsäure, der nach E. FISCHER (A. **236**. 147) die Konstitution I zukommt,



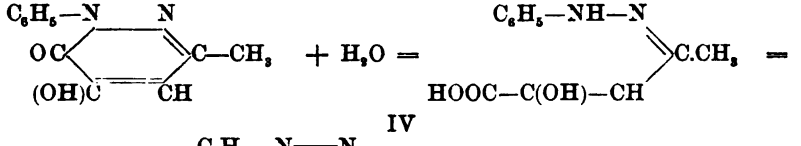
eine sauerstofffreie Base zu erhalten, welche zum Pyridin in demselben Verhältnisse steht, wie das Pyrazol zum Pyrrol. Bei Behandlung mit Chlorphosphor, welches einen Ersatz von Sauerstoff durch Chlor bewirken sollte, entstanden aber zwei Körper, die die Konstitution II und III haben.



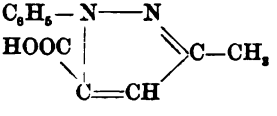


Vf. schlägt vor, dem in diesen Verbb. enthaltenen, aus zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehenden Kern den Namen Pyridazin beizulegen, so daſs also, wenn man die substituierenden Gruppen in ähnlicher Weise zählt, wie KNORR dies bei dem Pyrazolen gethan hat, die chlorfreie Verb. ein 1-3-6-Phenylmethylpyridazon wäre. Dasselbe hat F. 81—82° und kann von dem gleichzeitig entstehenden 1-3-5-6-Phenylmethylchlorpyridazon durch seine Löslichkeit in W. getrennt werden; es besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Das Hydrochlorat fällt aus der Lsg. der Base in Bzl. beim Einleiten von HCl in feinen farblosen Nadeln aus, verliert aber schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator langsam seine HCl. Bei Behandlung der alkoh. Lsg. mit Natrium entsteht eine sauerstofffreie Base, die bei 197 bis 200° schm., deren Zus. noch nicht genügend sicher ermittelt ist. Das Chlorsubstitutionsprod. ist in W. fast unl., hat F. 136—137° und sintert schon bei 132°. Bei Behandlung seiner alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH in der Wärme entsteht Phenylmethyläthoxypyridazon, F. 146°, und daraus bei Erhitzung mit HCl im geschlossenen Rohre auf 125—130° die Hydroxyverb., die F. 196° und E. der geschm. Verb. 185° hat. Auf Zusatz von Eisenchlorid nimmt die salzsaure Lsg. rotbraune Farbe an, welche bei Verdünnung in Karminrot übergeht. Beim Erhitzen mit HCl auf 170° entsteht aus der Hydroxyverb. die isomere Phenylmethylpyrazolcarbonsäure von der Formel IV, welche wahrscheinlich gebildet wird, indem zuerst durch Wasseraufnahme der Pyridazonring gesprengt wird, und indem die dabei entstehende unbeständige Verb. V wieder W. abspaltet:

V

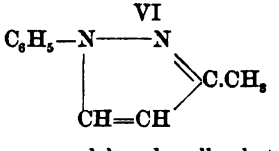


IV

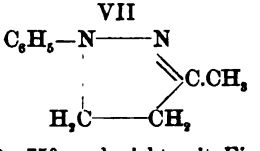


Die Phenylmethylpyrazolcarbonsäure kann natürlich auch direkt aus der Äthoxyverb. hergestellt werden, sie hat F. 165—166° und geht bei 200° unter Abspaltung von CO_2 in Phenylmethylpyrazol von der Formel VI über; dasselbe hat F. 34—36° und K_{155}. 254—255° und ist wahrscheinlich identisch mit dem von KNORR (**87**. 895) aus Phenylmethylpyrazolon durch Destillation mit Zinkstaub und mit dem von CLAISEN und STYLOS (**88**. 744) aus Acetessigaldehyd dargestellten Prod. Das Pyrazol wird durch Reduktion mit Natrium leicht in das zugehörige Pyrazolin von der

VI



VII



Formel VII umgewandelt; dasselbe hat F. 73—75° und giebt mit Eisenchlorid oder Chromsäure die Farbenreaktion der Pyrazoline. (A. **253**. 44—57. Würzburg. 8/8. Labor. von E. FISCHER.) BODLÄNDER.

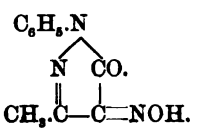
Emil Fischer und **Friedrich Ach**, *Notizen über die Phenylhydrazone* Es gelang dem Vf., durch Anwendung von sehr konz. Säuren und niederer Temperatur einige Hydrazone direkt zu nitrieren. Das Acetondinitrophenylhydrazon, $C_9H_{10}N_4O_4$, hat F. 127°, zers. sich bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung; seine Lsg. in konz. HCl kann einige Zeit gekocht werden, ohne daſs merkliche Veränderungen

stattfinden. Durch Nitrierung von Phenylhydrazonlävulinsäureanhydrid entsteht d p-Nitroderivat; es hat F. 118—119°, geht bei Reduktion der alkoh. Lsg. mit Zinkstaub und Eisessig in p-Phenylendiamin über. Läſst man die Lsg. des Anhydrid in konz. HCl einige Zeit stehen, so bildet sich p-Nitrophenylhydrazonlävulinsäure sintert bei 190° und schm. bei 200°; die Lsg. in Alkalien oder Ammoniak hat dunkelrote Farbe; gegen konz. Mineralsäuren ist die Nitrosäure beständiger, als die nicht substituierte Säure. Durch alkoh. HCl wird die Nitrosäure leicht esterisiert, und es entsteht p-Nitrophenylhydrazinlävulinsäureäthylester F. 156—157°.

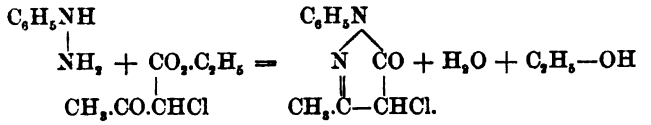
Während die Hydrazone der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in die Komponenten gespalten werden, wobei daneben kompliziertere Prodd., Indolderivate oder Kondensationsprodd. der Aldehyde entstehen, wirkt Brenztraubensäure auf die Hydrazone ein, indem sie Aldehyde und Ketone in Freiheit setzt und selbst das Hydrazin in Anspruch nimmt. So entsteht beim Erwärmen von Acetonphenylhydrazon mit einer verd. Lsg. Phenylhydrazonbrenztraubensäure. Aus p-Nitrophenylhydrazonlävulinsäure entsteht die p-Nitrophenylhydrazonbrenztraubensäure; gelbe krystallinische Flocken, die sich beim Erhitzen unter Gasentwickelung und Bildung eines gelben Öles zers. (A. **253**. 57—[illegible] Würzburg. 8/8.) BODLÄNDER.

Reinhold Schönbrodt, *Über einige Derivate des Acetessigesters.* Durch Einw. von Halogenen auf in Chlf. suspendierten Kupferacetessigester wurden die Monohalogenacetessigester in der Absicht dargestellt, deren Konstitution sicher zu stellen. Der Chloracetessigester ist identisch mit dem von ALLIHN (B. **11**. 568) durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Acetessigester dargestellten Prod. Versetzt man seine alkoh. Lsg. mit wss. Kupferacetatlsg., so entsteht Kupferchloracetessigester $\begin{matrix} CH_3.CO.C.Cl.CO_2C_2H_5 \\ >Cu \\ CH_3.CO.C.Cl.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

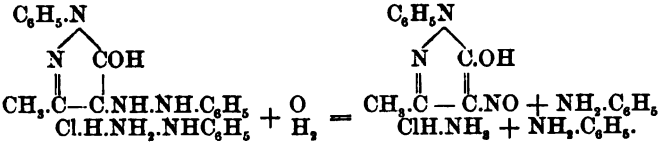
Läſst man Chlor längere Zeit auf Kupferacetessigester wirken, so entsteht Dichloracetessigester K. 205°. Der Monobromacetessigester stimmt mit dem von DUISBERG (A. **213**. 152) durch Einw. von Br auf Acetessigester erhaltenen überein, hat K_{760}. 210—215° und K_{51}. 125°; mit Kupferacetat giebt er Kupferbromacetessigester, aus welchem bei Einw. von Brom Dibromacetessigester, K_{51}. 180°, entsteht. Jodacetessigester hat D^{14}_{14}. 1,7053°, konnte nicht unzersetzt destilliert und sehr schwer gereinigt werden; bei Einw. von Chlorsilber entstand aus ihm der oben auf anderem Wege erhaltene Monochloracetessigester, bei Einw. von Cyansilber Succinylobernsteinsäureäther, bei Einw. von Silbernitrit ein jodfreies Öl mit 7,06 % Stickstoff, das weder zur Krystallisation gebracht, noch unzersetzt destilliert werden konnte; der Nitroacetessigester, dessen Bildung erwartet wurde, hätte 8,0% Stickstoff enthalten müssen. Mit Hydroxylamin gab der Körper kein festes Kondensationsprod., mit Phenylhydrazin das zuerst von KNORR (**87**. 895) dargestellte (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isonitroso-(5)-pyrazolon von der Konstitution:



Merkwürdiger Weise entsteht derselbe Körper auch bei Einw. von Phenylhydrazin auf Monojod-, -brom- und -chloracetessigester. Daneben bildet sich bei diesen Rkk. Ammoniak und Anilin an Halogenwasserstoff gebunden. Die beste Ausbeute (85%) wurde erhalten, wenn 1 Molekül Chloracetessigester auf 3 Moleküle Phenylhydrazin einwirkt. Vf. nimmt an, daſs bei der Rk. 1 Molekül Phenylhydrazin auf ein zweites oxydierend einwirkt, indem es für sich aus 1 Molekül W. 2 H aufnimmt und Anilin und NH_3 bildet, während O das andere Molekül Phenylhydrazin zu NOH oxydiert. Es bildet:



Das halogensubstituierte Phenylmethylpyrazolon tauscht wahrscheinlich sein Chloratom gegen einen Phenylhydrazinrest aus, und findet weiter die Umsetzung statt:

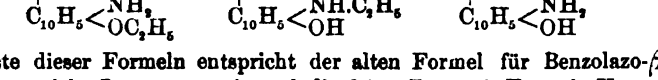


Die wahrscheinlich also zuerst entstehende Nitrosoverb. geht dann in die Isonitrosoverb. über. BENDER (**87.** 1498) hat durch Vermischen der ätherischen Lösung von Monochloracetessigäther und Phenylhydrazin den β-Phenylazokrotonsäureäthylester erhalten, und Vf. bestätigt dies Verhalten; die Bildung des Pyrazolens findet statt, wenn beide Körper ohne Verdünnungsmittel vermischt werden.

Bei Einw. von Natracetessigester auf Jodacetessigester entsteht Diacetbernsteinsäureester vom F. 78°; es ist dadurch bewiesen, daſs jeder der beiden Körper ein unverändertes Acetyl enthält, wonach also dem Monojodacetessigester die Konstitution, $C_2H_3.CO.CHJ.CO_2C_2H_5$ zukommt. Kocht man Jodacetessigester mit metallischem Silber, so erhält man den zuerst von JUST (B. **18.** 2636) dargestellten Diacetylfumarsäureester. Kocht man Kupferacetessigester in Benzollsg. mit Schwefel, so entsteht Schwefelacetessigester $(C_6H_9O_3)_2S$, identisch mit dem von BUCHKA (B. **18.** 2090) durch Einw. von Chlorschwefel auf Natracetessigester dargestellten Prod. Beim Kochen mit Kali entsteht Thiodiglykolsäure, A. und Natriumacetat. Die Verss., durch dreiwertige Elemente substituierte Acetessigester darzustellen, führten noch zu keinem genügenden Resultat. Ein Körper vom K. des Acetessigesters wurde durch Einw. von Kupferacetessigester auf Phosphor erhalten; er erhielt gegen 6% Phosphor, während Phosphoracetessigester $(C_6H_9O_3)_3P$ 7,42% hätte enthalten müssen. (A. **253.** 168—205. Halle a/S.) BODLÄNDER.

Raphael Meldola u. **Gilbert T. Morgan**, *Beitrag zur Chemie der Axonaphtole.* I. *Alkylderivate von Axo-β-naphtolverbindungen.* Durch das Studium der Reduktionsprodd. von Azo-β-naphtolalkylderivaten (**89.** I. 519) haben die Vff. gefunden, daſs der ersetzbare H an O und nicht an N gebunden ist, woraus die Verwerfung der von LIEBERMANN und ZINCKE für diese Verbb. gegebenen Formeln folgt. Von den Alkylderivaten des Azo-β-naphtols wurde bisher nur das Äthylderivat des Benzolazo-β-naphtols von WEINBERG (**88.** 105) genauer untersucht. Durch Reduktion wurde aus dieser Verb. das Diamidoäthyloxynaphtylphenylsulfat dargestellt, welches, sowie die freie Base, die von WEINBERG angegebenen Eigenschaften besitzt, und aus diesem wurde durch Acetylierung ein Diacetylderivat, $C_{22}H_{22}N_2O_8$, dargestellt.

Für die Naphtylphenylbase sind mit bezug auf die Stellung der Äthylgruppe die folgenden Formeln möglich.



Die erste dieser Formeln entspricht der alten Formel für Benzolazo-β-naphtol, die zweite entspricht LIEBERMANN's und die dritte ZINCKE's Formel. Um unter denselben zu entscheiden, ist daher die Bestimmung der Anzahl der Amidgruppen in der Naphtylphenylbase von Wichtigkeit. WEINBERG ist bereits zu der Ansicht gelangt, daſs zwei Amidgruppen vorhanden sind, da indes so viel auf diesen Punkt

ankommt, so stellten die Vff. die sekundäre Azoverb. dar, indem sie die Naphtylphenylbase diazotierten und mit β-Naphtol verbanden. Zu diesem Zweck wurde die salzsaure Base in wss. Lsg. mit der berechneten Menge von Natriumnitrit behandelt. Nachdem die Lsg. einige Zeit gestanden hatte, wurde sie mit einer abgekühlten Lsg. von β-Naphtol in Natronlauge nach und nach vermischt. Es entstand ein tiefvioletter Nd., welcher gewaschen und getrocknet, aus Eisessig und zuletzt aus einer Mischung von Chlf. und A. umkrystallisiert die Zus. einer sekundären Azoverb., $C_{38}H_{28}N_4O_2$, besafs. Die Verb. bildet bronzefarbene Nadeln, in h. A. mit violetter Farbe wl., ll. in Essigsäure mit rotvioletter Farbe und sll. in Chlf. zu einer magentaroten Fl. Die Lsg. in Schwefelsäure ist violett und giebt beim Verdünnen mit W. einen ähnlich gefärbten Nd. Die Verb. schm. bei 153—154°. Ihre Formel ist die nebenstehende,

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH(\beta) \\ | \\ C_{10}H_5.N_2.C_{10}H_6 < \begin{array}{l} N_2.C_{10}H_6.OH(\beta) \\ O.C_2H_5(\beta) \end{array} \end{array}$$

und die ursprüngliche Naphtylphenylbase mufs dementsprechend zwei Amidgruppen enthalten.

II. *Benzoylderivate von Benzolazo-α-naphtol.* Es ist bekannt, dafs das Benzolazo-α-naphtol leicht alkyliert werden kann, und auch, dafs der Hydroxylwasserstoff dieser Verb. durch Säureradikale ersetzt werden kann. Von den letzteren Derivaten ist bis jetzt nur das Benzolazo-α-naphylacetat bekannt. Vff. stellten durch Einw. von Benzoylchlorid und Natriumbenzoat auf Benzolazo-α-naphtol das Benzolazo-α-naphtylbenzoat, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.O.C_7H_5O(\alpha)$ dar, welches man am besten aus Eisessig umkrystallisiert. Je nachdem man langsam oder schnell krystallisieren läfst, erhält man die Verb. in rotbraunen Prismen oder in orangenen Nadeln, welche zu einem ockerartigen Pulver trocknen. Entsprechend diesem verschiedenen Aussehen sind auch die Löslichkeitsverhältnisse verschieden, so dafs wahrscheinlich ein Fall von Tautomerie vorliegt zwischen den Formen:

$$C_{10}H_6 < \begin{array}{l} N{=}N.C_6H_5 \\ O{-}C.C_6H_5 \\ \quad\quad O \end{array} \quad \text{und} \quad C_{10}H_6 < \begin{array}{l} {-}N{-}N.C_6H_5 \\ O.C{-}O \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}.$$

Die erste der beiden Formeln gehört wahrscheinlich der prismatischen Form an, welche in ihren Eigenschaften einer wahren Azoverb. gleicht. Benzolazo-α-naphtylbenzoat wird leicht zu einer sehr schnell sich oxydierenden basischen Substanz reduziert.

III. *Nitrierung von Azonaphtolderivaten.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Benzolazo-β-naphtoläthyläther erhält man anfangs eine karmesinrote Lsg., die jedenfalls ein Nitrat der Azoverb. enthält, beim Stehen oder schneller beim Erwärmen wird die Lsg. unter N-Entwickelung farblos und gesteht zu einer krystallinischen M. des Äthylderivats von Dinitro-β-naphtol, $C_{10}H_6(NO_2)_2O.C_2H_5$. Die Zers. des Benzolazo-β-naphtoläthyläthers durch Salpetersäure giebt einen direkten Beweis dafür, dafs das Äthyl an dem O und nicht an dem N hängt. In ganz ähnlicher Weise entsteht aus dem Benzolazo-α-naphtoläthyläther die Äthylverb. von Dinitro-α-naphtol. (JCh. **55**. 603—9.) SACHSSE.

Raphael Meldola, *Über die Synthese von gemischten Alkyldiazoamidoverbindungen.* In einer neuerlichen Arbeit hat Vf. u. STREATFEILD (**89**. II. 137. 289) die Ansicht ausgesprochen, dafs die gemischten Diazoamide von der allgemeinen Formel $X.N_2H.Y$ das doppelte Molekulargewicht, wie gewöhnlich angenommen, haben. Als vorläufige Stützen für diese Anschauung sollen die folgenden Bemerkungen dienen. Es wurde gefunden, dafs beim Kochen zweier isomerer Alkyldiazoamide von der Form $X.N_2.NR'.Y$ und $Y.N_2.NR'X$ in gleichen Molekülen und in alkoh. Lsg. beide sich unter Bildung eines Prod. verbinden, welches mit dem identisch ist, das entsteht, wenn man zuerst das gemischte Diazoamid $X.N_2H.Y$ darstellt und dann dasselbe alkyliert. Daraus folgt, dafs die gemischten Diazoamide und ihre Äthylderivate sich durch Vereinigung zweier einfacher Moleküle bilden, und ihre Formeln daher sind:

$$\begin{array}{l} X.N-N-NH.Y \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Y.N-N-NH.X \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} X.N-N-NR'.Y \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Y.N-N-NR'.X \end{array}.$$

Es ist daher anzunehmen, daſs die Verbb., welche durch Einw. von diazotierten Aminen auf Alkylamine entstehen, die Gruppe —N=N—NR'— enthalten. Da die Alkylderivate der normalen Verbb. ebenfalls auf demselben Wege entstehen können, d. h. durch Einw. von $X.N_2.Cl$ auf X.NH.R', so folgt, daſs die normalen Verbb. auch aus einfachen Molekülen bestehen. Die dreifache Isomerie, welche in der oben zitierten Arbeit wahrscheinlich gemacht wurde, kann daher durch folgende Formeln erklärt werden:

$$\begin{array}{ccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ X.N_2.NR'.Y & \begin{array}{l} X.N-N-NR'.Y \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Y.N-N-NR'.X \end{array} & Y.N_2.NR'X, \end{array}$$

die Diazoamide selbst lassen sich demnach beziehen auf die Typen:

$$\begin{array}{ccc} \text{normal} & & \text{gemischt} \\ X.N_2.NH.X & \text{und} & \begin{array}{l} X.N-N-NH.Y \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Y.N-N-NH.X \end{array}. \end{array}$$

Da die Verbb. $X.N_2.NR'Y$ und $Y.N_2.NR'.X$ bei einfachem Kochen ihrer Lsgg. sich verbinden, während $X.N_2.NR'.X$ und $Y.N_2.NR'.Y$ sich nicht verbinden können, so scheint der Schluſs richtig, daſs die Gruppe —N=N—NH— oder —N=N—NR beständig ist, wenn die angehängten Radikale ähnlich sind, und unbeständig, wenn sie unähnlich sind, und es schien sehr wahrscheinlich, daſs jedes Paar von Alkyldiazoamiden sich mit den isomeren Paaren in ähnlicher Weise verbinden lassen werde. Diese Folgerung hat sich durch einige vorläufige Verss. bestätigt, und es hat sich daher die Aussicht eröffnet auf die Synthese von sog. heterogenen gemischten Diazoamiden, welche ganz verschiedene Radikale aus der fetten und aromatischen Reihe enthalten. Als Beispiele dieser Klasse von Diazoamiden wurden die folgenden Verbb. dargestellt: diazotiertes m-Nitranilin verbunden mit Methyl-p-toluidin giebt die Verb. $(m)NO_2.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_3(p)$. Beim Kochen gleicher Moleküle von dieser und der Verbb., welche durch Einw. von diazotiertem p-Bromanilin auf Methyl-p-bromanilin entsteht, erhält man ein bei 81—82° schm. Prod. Die Formel dieses heterogenen Diazoamids ist:

$$\begin{array}{l} (m)NO_2.C_6H_4.N-N-N(CH_3).C_6H_4.CH_3(p) \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ (p)Br.C_6H_4.N-N-N(CH_3).C_6H_4.CH_3(p). \end{array}$$

Die Verb. verhält sich wie ein gewöhnliches gemischtes Diazoamid und wird durch kalte HCl in das gewöhnliche Gemisch von Diazochloriden und Alkylaminen zers. (JCh. **55.** 610—11.) SACHSSE.

A. Pinner, *Über Amidine und Pyrimidine.* (Vergl. **87.** 1289.) Es wurde festgestellt, daſs das Einwirkungsprod. von Acetanhydrid auf Acetamidin *Acetyldiamidopyrimidin (Acetylkyanmethin* von v. MEYER **89.** I. 373) ist. In welcher Weise diese bisher *Anhydrodiacetylacetamidin* genannte Verb. aber entsteht, konnte noch nicht ermittelt werden. Wahrscheinlich ist auch das Nebenprod. (l. c.) eine Acetylverbb. Aus Benzoësäureanhydrid und Benzamidin entsteht eine Benzoylverb., welche identisch ist mit der aus Benzonitril und rauchender H_2SO_4 entstehenden, welche bisher als *Dibenzimidooxyd,* $[C_6H_5.C(NH)]_2O$, galt (H. II. 772). — Phenylcyanat und Phenylsenföl vereinigen sich mit Amidinen zu Harnstoffen, und zwar wird mit Phenylcyanat ein Diurëid, $X.C\langle\begin{smallmatrix}N.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, gebildet. — Diazoverbb. und Amidine bilden gemischte Diazokörper, z. B. $C_6H_5C\langle\begin{smallmatrix}NH\\NH.N=N.C_6H_5\end{smallmatrix}$. — Auch mit Aldehyden vereinigen sich die Amidine unter Wasseraustritt, z. B. $C_6H_5.C\langle\begin{smallmatrix}N\\N[H_2\longleftrightarrow O]:CH.C_6H_5\end{smallmatrix}$.

Beschrieben sind: *Benzenyldiureïd*, $C_{21}H_{18}N_4O_2$, Nadeln aus A., swl. in h. A., kl. in k. A., unl. in W., wird durch h. Eisessig zers., wahrscheinlich (?) nach: $C_6H_5C\langle^{N.CO.NH.C_6H_5}_{NH.CO.NH.C_6H_5} + H_2O = C_6H_5C\langle^{O}_{NH.CO.NH.C_6H_5} + C_6H_5NH.CONH_2$; *Benzamidinthioharnstoff*, $C_6H_5.C\langle^{NH}_{NH.CS.NHC_6H_5}$, gelbliche Prismen, F. 125°; *Diaxobenzolbenzamidin*, $C_{13}H_{12}N_4$, (s. o.) gelbe Prismen aus Aceton, F. 181°, wl. in A. und Bzl. *Brenztraubensaures Benzamidin*, $C_7H_8N_2.C_3H_4O_3$, Blättchen, F. 177°, wl. in W.; *monochloressigsaures Benzamidin*, $C_7H_8N_2.C_2H_3ClO_2$, Blättchen; *trichlormilchsaures Benzamidin*, $C_7H_8N_2.C_3H_3Cl_3O_3$, Blättchen. (B. **22**. 1600—12. 8/7. [24/6.].) Wgr.

A. Pinner, *Über Pyrimidine.* (Fünfte Mitteil. Vergl. **87**. 1285). *Pyrimidine* sind Derivate des Pyrimidins, $(\mu)CH\langle^{N=CH(\alpha)}_{N=CH(\gamma)}\rangle CH(\beta)$, also des Miazins (**89**. II. 4). Die bisher von Pinner erhaltenen Verbb. sind sämtlich nach:

$$R.C\langle^{NH}_{NH_2} + \begin{matrix}C(OH).CH_3\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} = R.C\langle^{N-C.CH_3}_{N=C.OH}\rangle CH + H_2O + C_2H_5O$$

aus Acetessigester und Amidinen gewonnen, mithin sämtlich μ-Alkyl-α-Methyl-γ-Oxypyrimidine. Es ist klar, daſs bei der Verwendung von substituierenden Acetessigestern μ-Alkyl-, β-Alkyl-, α-Methyl-, γ-Oxypyridine entstehen müssen, ebenso, daſs statt α-Methylverbb. α-Benzoyl- oder α-Carboxylverbb. entstehen, wenn Benzoyl- oder Oxal(carboxyl)essigester verwendet wird. Ohne weiteres folgt aus der Formel die Existenz von drei Monoderivaten (μ, α oder γ, β), und von vier Diderivaten ($\mu\alpha$, $\mu\beta$, $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$.)

Die Darst. dieser Verbb., bei deren Bildung das Auftreten der labilen Form des Acetessigesters vorausgesetzt wird, geschieht im allgemeinen durch Mischen der salzsauren Amidine mit den Ketonsäureestern und 10%ig. NaOH-Lauge in äquimolekularen Mengen. Die Ausscheidung erfolgt meist beim Stehen, die Lagg. der aus aliphatischen Amidinen gebildeten ll. Pyrimidine müssen nach vierzehn Tagen auf dem Wasserbade verdampft werden. Die Verss. sind auch auf freie Ketonsäuren — Lävulinsäure und Brenztraubensäure —, auf Dicarbonsäureester — Oxal- und Bernsteinsäureester — ausgedehnt worden, ferner auf Benzil, als Vertreter der Diketone. In letzterem Falle entstand eine Verb. $C_6H_5C\langle^{NHCO.C_6H_5}_{N:C.C_6H_5}$. Aus den Reaktionsprodd. anderer Diketone, sowie der Ketonsäuren wurde nur Benzamid isoliert, Pyrimidinbild. war in keinem Falle nachzuweisen. Mit Oxaläther wurde äthyloxalsaures Benzamidin, $COOC_2H_5.COOH.C_7H_8N_2$, erhalten, mit Bernsteinsäureester ein Prod. aber überhaupt nicht erzielt.

Von den vielen neu dargestellten Verbb. bieten die Carbonsäuren aus Oxalessigester besonderes Interesse.

I. *Pyrimidine aus Acetamidin*, *Mesomethyl-γ-oxypyrimidine.* 1. *μ-α-Dimethyl-γ-oxypyrimidin* ist früher beschrieben (B. **18**. 2847), der Äthylester, $C_6H_7N_2.OC_2H_5$, Prismen, F. 55°, entsteht leicht aus dem Pyrimidin mit alkohol. KHO und BrC_2H_5 bei 100° im Rohre als Bromhydrat, Prismen aus h. A., sll. in W. und h. A., weniger in k. A. 2. *Trimethyloxypyrimidin*, $C_7H_9N_2OH$, aus Methylacetessigester, Nadeln aus Bzl.-Lsg., F. 168°, ll. in W., sll. in A., Ä., Bzl., kl. in PAe.; *Dimethyläthyloxypyrimidin*, $C_8H_{12}N_2O$, Nadeln aus Bzl., F. 146°, ll. in W., A., Ä., Bzl., weniger l. in PAe.; *Methylphenyloxypyridin*, $C_{11}H_{10}N_2O$, Nadeln aus h. A., F. 238°, wl. in k. A., zl. in h. A.

II. *Pyrimidine aus Propionamidin*: 1. *μ-Äthyl-α-methyl-γ-oxypyrimidin*, $C_7H_{10}N_2O$, ist früher beschrieben, mit Zn-Staub destilliert, geht es in μ-Äthyl-

α-methylpyrimidin, $C_7H_{10}N_2$, über; 2. *μ-Äthyl-α-β-dimethyl-γ-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}N_2O$, Nadeln aus Bzl., F. 165°, sll. in W., A., Ä., zll. in Bzl., wl. in PAe.; 3. *μ-Methyl-α-methyl-β-äthyl-γ-oxypyrimidin*, $C_9H_{14}N_2O$, Nadeln, F. 135°, l. wie voriges; 4. *μ-Acetyl-α-phenyl-β-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{12}N_2O$, Nadeln aus h. A., F. 238°, swl. in W. und k. A., wl. in h. A.

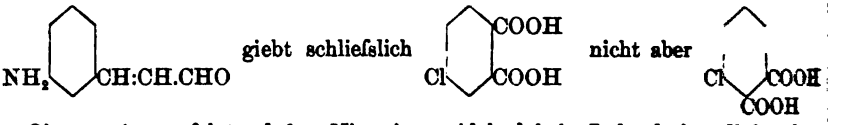
III. *Pyrimidine aus Phenylacetamidin:* 1. *μ-Phenyl-α-methyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{12}N_2O$, Prismen aus W., F. 175°, wl. in k. W., zll. in h. W.; 2. *μ-Benzyl-α-β-dimethyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{13}H_{14}N_2O$, F. 181°, l. in W., sll. in A. und Ä.; 3. *μ-Benzyl-α-methyl-β-acetyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{14}H_{16}N_2O$, Nadeln aus A., F. 193,5°, l. in W., sll. in A. u. Ä.; 4. *μ-Benzyl-α-methyl-β-benzyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{19}H_{18}N_2O$, Nadeln aus A., F. 192°, unl. in W., swl. in k., wl. in h. A.; 5. *μ-Benzyl-α-phenyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{17}H_{14}N_2O$, Nadeln aus A., F. 233°, kl. in W., l. in h. A.

IV. *Pyrimidine aus Benzamidinen*: 1. *μ-Phenyl-α-methyl-γ-oxypyrimidin* ist früher beschrieben, F. 216°; 2. *μ-Phenyl-α-β-dimethyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{12}N_2O$, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 203°, zl. in h. W., swl. in k. W., sl. in A. u. Essigsäure; 3. *μ-Phenyl-α-methyl-β-äthyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{13}H_{14}N_2O$, Prismen aus A., F. 167°; 4. *μ-Phenyl-α-methyl-β-benzyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{18}N_2H_{16}O$, Nadeln aus A., F. 243°, unl. in W., swl. in A.; 5. *μ-α-Diphenyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{16}H_{12}N_2O$, Nädelchen aus h. verd. Essigsäure.

V. *Pyrimidindicarbonsäuren aus Oxalessigester*: *μ-Benzyl-γ-oxypyrimidin-α-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}N_2O_3$, Prismen aus A., F. 230°, kl. in W.; *μ*-Phenyl-*γ*-oxypyrimidin-*α*-carbonsäure, $C_{11}H_8N_2O_3$, körnige Krystalle, F. 247° unter Zers., kl. in W., ll. in heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, bei ihrer Bildung entsteht, aufser einem noch zu untersuchenden Nebenprodukt, zunächst *Äthoxalylacetylbenzamidin*, $C_6H_5C\ll^{NH}_{NH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5}$, Prismen aus Aceton, F. 180° unter Zers., wl. in W., ll. in Aceton und A.; die Säure bildet ein basisches Ba-Salz, $C_{11}H_6N_2O_3Ba$, Blättchen, und ein neutrales, $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Ba$, ferner ein neutrales Zn-Salz, $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Zn$, die basischen Salze werden durch Essigsäure in neutrale verwandelt; *μ-Phenyl-γ-oxypyrimidin*, $C_{10}H_8N_2O_2$, entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus Äthoxalylacetylbenzamidin (s. o.) und NH_3, Prismen, wl. in W. (B. **22**. 1612—35. 8/7. [24/6.].) WAGNER.

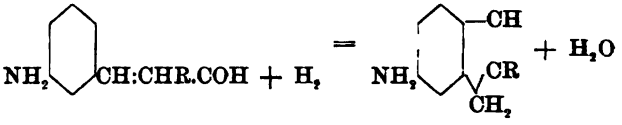
W. v. Miller und G. Rhode, *Zur Synthese von Indenderivaten. (Erste Mitteilung.)* MILLER hat mit KINKELIN (B. **19**. 1249 u. 1520) eine als Indenderivat aufzufassende Verb. beschrieben, welche beim Erhitzen von m-Nitro *α*-methylzimmtaldehyd mit Sn und HCl erhalten war. Die Ausdehnung der Unters. auf das Verhalten anderer Aldehyde bei gleicher Behandlung liefs erkennen, dafs Aldehyde der Form $C_6H.C.COH$ nur zur Indenbildung fähig sind, wenn sie gleichzeitig eine Seitenkette in *α*-Stellung zur Aldehydgruppe und einen Substituenten von bestimmtem Charakter in m-Stellung enthalten, aufserdem aber entweder gesättigt sind oder bei der Kondensation dies werden. Ketone der Form $C_6H.C.C.COK$ bilden bei sonst gleichen Umständen auch dann Indenderivate, wenn die Substitution im Benzol fehlt; Säuren der Form $C_6H.C.C.COOH$ gehen in Indenderivate über, wenn sie gesättigt sind, und entweder einen bestimmten m-Substituenten oder einen *α*-Substituenten enthalten. Verss. mit anderen Kondensationsmitteln, die natürlich die Anwendung gesättigter Verbb. bedingten, zu arbeiten, blieben bei Hydrozimmtaldehyd, m-Chlorhydrozimmtaldehyd und *α*-Methylhydrozimmtaldehyd erfolglos. Vielleicht war vorübergehend ein Indenderivat gebildet. Dafs die Base von MILLER und KINKELIN wirklich ein Indenderivat ist, wurde durch die Oxydation zu 1, 2, 4 Chlorphtalsäure, nach Austausch des Amids gegen Chlor, bewiesen. Hiernach ist weiter klar, dafs der Ringschlufs unter Vermittelung des in p-Stelle zum Amid stehenden C-Atoms zu stande

kommt, da, wenn das zwischen Amid u. der Kohlenstoffseitenkette befindliche C-Atom beteiligt wäre, 1, 2, 3 Chlorphtalsäure entstehen müſste:



Ohne weiteres folgt, daſs p-Nitrozimmtaldehyd kein Indenderivat liefern kann, beim o-Aldehyd beteiligt sich bekanntlich das N-Atom an der Ringbildung, und es entsteht ein Chinolinderivat. Der meta-Substituent muſs in der Aldehydreihe die Nitro- oder Amidogruppe sein, bei Säuren kann auch Chlor die zugehörige p-Stelle zur Ringschlieſsung befähigen.

Die Vff. beschreiben die Kondensation des α-Äthyl- und α-Isopropyl-m-nitrozimmtaldehydes. Die Kondensation verläuft nach:



Chlormethylinden $C_{10}H_9Cl$, aus Amidomethylinden nach SANDMEYER, dunkelgelbes Öl, K_{720}.240°, dasselbe entsteht nicht aus m-Chlor-α-methylzimmtaldehyd. *Amidoäthylinden* $C_{11}H_{13}N$, Blättchen aus A. F. 89°, kl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., Ä., wl. in PAe., sublimierbar, färbt einen Fichtenspan orange, bildet krystallisierende Salze; *Amidoisopropylinden*, $C_{12}H_{15}N$, Blättchen, F. 84°. (B. **22**. 1830—[illegible] 22/7. [10/7.] München. Techn. Hochschule.) WAGNER.

Walter H. Ince, *Über einige phenylierte Indole.* (A. **258**. 35—44. — C. [illegible] II. 81.) BODLÄNDER.

Samuel C. Hooker und **Wm. H. Greene**, *Über die Konstitution der Lapachosäure und ihrer Derivate. (Vorl. Mitteilung.)* Bereits **89**. II. 187 ist mitgeteilt, daſs Vff. PATERNÓ's Lapachosäure (H. II. 1089) ($C_{10}H_4O_2(OH)CH:CH.C_3H_7$ Oxyamylennaphtochinon) im Bethabarraholz entdeckten. Hierbei erhielten sie auch Lapachon, welches PATERNÓ aus der Säure mit konz. H_2SO_4 darstellte und

$$\begin{matrix}H_9C_5\\HO\end{matrix}\!\!>C_{10}H_4<\!\!\begin{matrix}O\,.\,O\\O\,.\,O\end{matrix}\!\!>C_{10}H_4<\!\!\begin{matrix}OH\\C_5H_9\end{matrix}$$

formulierte, während die Vff. es als Furfuranderivat betrachten, welches nach:

$$C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O_2\\CH:CH.C_3H_7\\OH\end{matrix}\right. + H_2O = C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O_2\\CH_2.CHOH.C_3H_7\\OH\end{matrix}\right. =$$

Lapachosäure. Oxyhydrolapachosäure.

$$C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O_2\\CH_2.CHC_3H_7\\O\text{———}\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Lapachon.

entsteht. Diese Anschauung wird wesentlich unterstützt durch die Darst. des angenommenen Zwischenprodd., allerdings auf anderem Wege. Lapachon löst sich, wie PATERNÓ bereits fand, in w. Alkalien, Vff. isolierten aus der Lsg. *Oxyhydrolapachosäure*. Sie glauben ferner, daſs *Bromlapachosäure* viel mehr *Bromlapachon* sei und durch Addition von Br und Abspaltung von HBr unter Ringbildung entstehe. Übrigens hat PATERNÓ selbst inzwischen nachgewiesen, daſs dem Lapachon die Formel $C_{15}H_{14}O_3$, nicht die doppelte zukommt (vgl. überhaupt **89**. II. 328). *Oxyhydrolapachosäure* $C_{15}H_{16}O_4$, F. 125°, ll., Ba-Salz enthält $1H_2O$, orangerote Nadeln, Ag-Salz ebenfalls, rotbraune Nadeln. (B. **22**. 1723—27. 22/7. [3/7.] Philadelphia.) WAGNER.

A. Ladenburg, *Über die Darstellung optisch-aktiver Tropasäure und optisch-aktiver Atropine.* Vor längerer Zeit hat Vf. gezeigt, daſs das Atropin mit dem Hyoscyamin isomer ist und die gleichen Spaltungsprodd. wie dieses, Tropasäure und Tropin, liefert. Das Hyoscyamin ist stark linksdrehend, während das Atropin optisch-inaktiv ist. Nun haben WILL und BREDIG (**88**. 1365) im Gegensatz hierzu behauptet, daſs auch das Atropin optisch-aktiv sei, und sie haben wahrscheinlich deshalb Atropin und Hyoscyamin für tautomer erklärt. Wenn sich nun auch diese letztere Auffassung ohne weiteres als irrig kennzeichnet, so hat sie doch Vf. bewogen, seine früheren Verss. wieder aufzunehmen, um über die optische Aktivität des Atropins zur Klarheit zu kommen. Dabei wurde gefunden (**89**. I. 197), daſs das nach WILL durch Behandlung des Hyoscyamins mit Alkalien erhaltene Atropin durch Umkrystallisieren optisch-inaktiv wird, und daſs aus optisch-aktivem Atropin noch Hyoscyamin isoliert werden kann, während dies bei optisch-inaktiver Base nicht möglich ist. Darauf gestützt, hat Vf. Atropin und Hyoscyamin als optisch (physikalisch) isomer erklärt: das Hyoscyamin als Linksform, das Atropin als Paraform, und hat versprochen, diese Auffassung durch Herstellung aktiver Atropine stützen zu wollen. Nach einigen miſslungenen Verss., das Atropin selbst in optisch isomere Formen zu spalten, führte die Krystallisation des tropasauren Chinins zum Ziele. Dasselbe ist ein Gemenge einer Rechts- und Linksform, von denen die erstere weit wl. ist als letztere. Beide Salze liefern bei der Zers. die Rechts- und die Linkstropasäure, so daſs die Tropasäure selbst als die Paraform aufzufassen ist. Die Rechtstropasäure, die vorläufig reiner als die Linkssäure erhalten wurde, schm. bei 126°, also 10° höher als die Parasäure. Ihr Drehungsvermögen wurde vorläufig zu 71—72° gefunden. Beide Säuren liefern bei der Behandlung mit Tropin und HCl optisch-aktive Atropine, die indes vielleicht noch nicht physikalisch reine Individuen sind. Die Rechtsbase schm. bei 110° und zeigt ein Drehungsvermögen von 8—10°. Die Linksbase liefert ein gut krystallisierendes Goldsalz vom F. 148—150°, die Eigenschaften liegen zwischen denen des Atropins und Hyoscyamins.

Die vom Vf. früher aufgestellte Formel für das Atropin enthält zwei ungleiche asymmetrische C-Atome. Die hier kurz charakterisierten aktiven Atropine enthalten jedoch nur je ein aktives asymmetrisches C-Atom, während wahrscheinlich in dem Hyoscyamin beide asymmetrische C-Atome wirksam sind. Läſst sich das bisher bekannte Tropin als Paraform spalten, so wird es möglich werden, noch sechs weitere aktive Atropine darzustellen, von denen eins, das aus Linkstropin u. Linkstropasäure hergestellte, mit dem Hyoscyamin wahrscheinlich identisch sein wird. (MBerl. 1889. 527—29. [25/7.*].) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. Goldschmidt, *Chemisch-mineralogische Betrachtungen.* 1. *Über die verschiedenen Arten der Isomorphie.* 2. *Symbole und Formeln.* 3. *Silikatformeln.* In den beiden ersten Abschnitten führt der Vf. als Vorbereitung zu den Betrachtungen des dritten Abschnitts eine Reihe neuer Begriffe ein und fixiert andere, in mehrfachem oder unbestimmtem Sinne gebrauchte. So ist ihm zunächst eine zu einem weiteren Verbande vereinigte Mehrzahl von Molekülen, also eine Molekülgruppe oder ein Gruppenmolekül, eine *Partikel.* Diese ist die „Einheit des Krystallbaues, der Baustein des Krystalls". Da nun der Chemie die Unters. des Moleküls und seines Aufbaues aus Atomen oder Radikalen zufällt, der Krystallographie diejenige der Krystalle und ihres Aufbaues aus Partikeln, so wird ein besonderes Zwischenglied zwischen diesen beiden Wissenschaften, die *Metachemie*, als mit der Unters. des Aufbaues der Partikeln aus Molekülen zu betrauen, aufgestellt. Als *gleiche* Partikeln

werden solche von gleicher Zus. und gleichem Aufbau bezeichnet; aus ihnen leiten sich *ähnliche* (analoge) ab, indem ein Molekül in der Partikel (*Molekülvertretung*) oder ein Atom (oder Radikal) im Molekül (*Atomvertretung*) durch ein anderes ersetzt oder vertreten werden kann. *Gleich groſs* sind zwei Partikeln, wenn sie sich aus der gleichen Partikel ohne Spaltung oder Zusammenlegung zu einem neuen Verband ableiten lassen. So kommt der Vf. zu der Definition der *Isomorphie* als der „*Erscheinung, daſs analog gebaute Partikeln zu ähnlichen Krystallen zusammentreten*", oder als der „*Fähigkeit analog gebauter Partikeln, zu ähnlichen Krystallen zusammen zu treten*". Zwischen „Ähnlichkeit" und „Unähnlichkeit" ist die Grenze „willkürlich" und „den Bedürfnissen entsprechend zu ziehen". Auf keinen Fall aber kann das Krystallsystem diese Grenze bilden. — Unter den *Formeln* werden zunächst die *Atomformeln* unterschieden, welche, von den *empirischen* ausgehend, zu *Konstitutionsformeln* werden, wenn sie die Verknüpfung der Atome berücksichtigen. Sobald es gelingen wird, die Anordnung der Atome im Raume anzugeben, wird es möglich sein, *Raumformeln* (in perspektivischer Darst. oder durch Projektion) zu geben; ihnen werden *statische Formeln* folgen, d. h. solche, welche die Festigkeit der Bindung berücksichtigen, wozu die Thermochemie Unterlagen zu liefern beginnt. Das äuſserste Ziel wird durch die *dynamischen Formeln* erreicht werden, solche, welche auch die Bewegungen der Atome innerhalb des Moleküls zur Darst. bringen. Zwischen den empirischen und den Konstitutionsformeln stehen die *Gruppierungs-* oder *Typenformeln*, insofern sie die Anordnung der Atome in Gruppen angeben, ohne doch die Verknüpfungsart der Atome zu berühren. Parallel zu diesen Atomformeln gehen nun *Molekülformeln*, in denen man für die einzelnen Moleküle neue, besondere Symbole setzt, und welche, der wachsenden Kenntnis entsprechend, wie die Atomformeln sich als *empirische, Typen-, Konstitutions-, Raum-, statische* und *dynamische Molekülformeln* unterscheiden lassen. Die Partikelformeln sind, da die die Krystalle aufbauenden Partikeln der Zahl nach unbegrenzt sind, offene, keine geschlossenen. Rückwärts endlich kann man über die Atome hinauszugehen versuchen und in den *Formeln der Urteilchen* den Aufbau der Atome zu fixieren versuchen. — Im dritten Abschnitt verfolgt der Vf. einen doppelten Zweck, einmal die *Klassifikation der Silikate* auf Grund von Typenformeln, sodann eine *vereinfachte*, dem Gedächtnisse leichter einzuprägende *Schreibweise* dieser Formeln. Zunächst die Klassifikation der Prinzipien der Klassifikation betreffend, so werden die Silikate als Polymere des Kieselsäureanhydrids, SiO_2, betrachtet, in welchem ein Theil des Si durch andere Elemente von in Summe gleicher Wertigkeit vertreten ist. Als Beispiel diene[1]:

[1] Zur Bezeichnung der sechswertigen Doppelatome bedient sich der Vf. des Unterstreichens anstatt des Durchstreichens der Atombuchstaben.

Typus:	*Albit:*	*Anorthit:*
$\left.\begin{matrix}Si_2\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}Na_2\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}Ca\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$
$\left.\begin{matrix}Si_2\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}Si_2\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}Ca\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$

Aufser solchen nur aus Silikat bestehenden Verbb. (*einfache Silikate*) giebt es weiter solche mit einem *Nebenmolekül*, entweder Krystall-W. (*Hydrosilikate*) oder einem sonstigen Molekül (*Halosilikate*), z. B.:

Hyrdrosilikat: / *Gismondin:* $\left.\begin{matrix}R^{II}\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4H_2O$ $\qquad$ *Halosilikat:* / *Sodalith:* $3\left.\begin{matrix}R^{I}_2\underline{Al}\\Si\end{matrix}\right\}O_8 + 2NaCl,$

so daſs alle Silikate sich der allgemeinen Formel $nSiO_2 + pX$ unterordnen. Fast ausnahmslos sind die Silikate, abgesehen von dem etwaigen Nebenmolekül, auszudeuten als Derivate der *Typen* (*Gröſsen*) : $2 = Si_2O_4$; $3 = Si_3O_6$; $4 = Si_4O_8$;

5 = Si_5O_{10}; 6 = Si_6O_{12}, an deren Spitze Typus (Gröfse) 1 = SiO_2, freilich ohne Möglichkeit, durch Ersetzung Silikate zu bilden, stehen würde. Innerhalb dieser Typen wird nun Si zum Teil ersetzt durch je vier Valenzen anderer Elemente, wobei die *Silizierungstufe* das Verhältnis des im Molekül Si_nO_{2n} nicht vertretenen Si zu dem durch andere Elemente vertretenen ist, z. B.:

Formel	Typus	Silizierungsstufe
$\left.\begin{matrix}R^{I}_{4}\\Si\end{matrix}\right\}O_4$	Si_2O_4	1 : 1 = 1 Singulosilikat
$\left.\begin{matrix}R^{I}_{4}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_6$	Si_3O_6	2 : 1 = 2 Disilikat
$\left.\begin{matrix}R^{I}_{4}\\Si_3\end{matrix}\right\}O_8$	Si_4O_8	3 : 1 = 3 Trisilikat
$\left.\begin{matrix}R^{II}\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_6$	Si_4O_8	2 : 2 = 1 Singulosilikat

Durch Einführung von Buchstaben strebt der Vf. eine Vereinfachung der Formeln an. So zunächst für die drei Arten von Vertretern des Si in den Silikaten, wobei er zugleich O sowohl bei diesen als bei SiO_2 selbst als selbstverständlich wegläfst:

E	für $R^{I}_4O_2$ oder $R^{II}_2O_2$	entsprechend	SiO_2
A	„ $R^{I}_2\underline{R}^{VI}_2O_4$	„	Si_2O_4
R_2	„ $\underline{R}^{VI}_2O_6$	„	Si_3O_6
Si	„ SiO_2		
Si_2	„ Si_2O_4 etc.,		

so dafs z. B. $\left.\begin{matrix}ASi_2\\Si_4\end{matrix}\right\}$ die abgekürzte Formel für Albit sein würde.

Das Nebenmolekül wird durch eine *Zahl* ausgedrückt, und zwar im Falle von Krystallwasser ohne, im Falle eines anderen Nebenmoleküles mit Klammer. Die Zahl giebt die Valenzen, gemessen an SiO_2 mit acht Wertigkeiten an; z. B. H_2O = $^1/_2$; 2 NaCl = [$^1/_2$], und hiernach Sodalith, $3ASi_2 + [^1/_2] = \left.\begin{matrix}3Na_2\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8 + 2NaCl$. Die allgemeine Silikatformel würde demnach sein:

$$E_mA_nR_pSi_q + r + [s],$$

worin E 8 Valenzen oder 1 Kieselerde, A 16 Valenzen oder 2 Kieselerde, $\underline{R}$ 12 Valenzen oder $^3/_2$ Kieselerde, r [Krystallwasser] 8 Valenzen oder 1 Kieselerde entspricht, und woraus sich die chemische Partikelgröfse zu $m + 2n + {}^3/_2p + q + r + s$, und die Silizierungsstufe zu:

$$\frac{q}{m + 2n + {}^3/_2p}$$

berechnet.

Ferner werden für häufiger sich wiederholende Silikatmoleküle Buchstaben eingeführt, wie sie unten in der Übersicht bei den einzelnen Typen als „Vertreter" angegeben sind, während hier nur zwei Erwähnung finden sollen:

$$H = ASi = \left.\begin{matrix}R^{I}_2\underline{R}\\Si\end{matrix}\right\}O_6,$$

das Hornblendemolekül, und $N = ASi_2$, das Molekül des Nephelins, der freilich richtiger mit $4N + [1]$ zu bezeichnen ist.

Es ist dann:

$$\text{Nephelin} = N = \left.\begin{matrix}Na_2\underline{Al}\\Si_2\end{matrix}\right\}O_8$$

$$\text{Anorthit} = N_2 = 2\,\frac{CaAl}{Si_2}O_8$$

$$\text{Kaolin} = N + {}^1/_2 = \frac{H_2Al}{Si_2}O_8 + \text{aq.}$$

$$\text{Sodalith} = N_3 + [{}^1/_2] = 3\,\frac{Na_2Al}{Si_2}O_8 + 2\,NaCl.$$

Hierbei kann den abkürzenden Buchstaben die chemische Gröfse, nicht die Valenz, als römische Zahl übergesetzt werden, also H^{III} und N^{IV}. Ferner wird das Molekül Si_nO_{2n}, das neben dem Silikatmolekül vorkommt, ohne dafs eine Substitution stattgefunden hätte, *Kieselmolekül* genannt und mit S bezeichnet (empfehlenswerter wäre vielleicht anstatt des oft in anderer Bedeutung vorkommenden S der Buchstabe Q, in Erinnerung an Quarz, d. Ref.). Die Beifügung einer die Gröfse dieses Kieselmoleküles in jedem einzelnen Falle charakterisierenden Zahl ist unnötig, da dieselbe stets derjenigen des dabei stehenden Silikatmoleküles gleich ist: so würde das neben H stehende S die Gröfse 3, das neben N stehende diejenige von 4 haben. Unter Anwendung dieser Abkürzungen ist die Formel von Leucit HS, diejenige von Albit NS, beide aufzulösen, wie folgt:

$$\text{Leucit} = HS = \underset{Si_2}{ASi} = R^I{}_2\frac{Al}{Si}O_6.$$

$$\frac{Si}{Si_2}O_6$$

$$\text{Albit} = NS = \underset{Si_4}{ASi_2} = R^I{}_2\frac{Al}{Si_2}O_8$$

$$\frac{Si_2}{Si_2}O_8.$$

Der nun zu gebenden Reproduktion einer auf diesen Prinzipien aufgebauten Systematik und Formulierung der Silikate sei noch die Bemerkung vorausgeschickt, dafs der Vf. unter *Hygrophylliten* glimmerähnliche Hydrosilikate versteht. Die von ihm eingeführten Buchstaben, welche zur Bezeichnung bestimmter Moleküle dienen, sind den einzelnen Stufen unter der Vorschrift „Vertreter" beigefügt. Neu sind endlich die für *Turmalin* gegebenen Formeln. Der Vf. betrachtet die Turmaline als isomorphe Mischungen der beiden Grenzglieder, des *Alkaliturmalins* (fast rein im Turmalin von Rumford und Brasilien), und des *Magnesiaturmalins* (fast rein im Turmalin von Hamburg). Eine der Arbeit beigegebene Tabelle über 29 Analysen verschiedener Turmaline läfst die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten erkennen.

Übersicht der Silikate.

Einfache Silikate	Hydrosilikate	Halosilikate
II. Stufe: Si_2O_4. *Vertreter:* $W = ESi$.		
Willemitgruppe:	Cerit . . . . . $W + {}^1/_2$	Helvin, Danalith } $W_3 + [{}^1/_2]$
Willemit, Phenakit, Troostit, Dioptas } . . . . . W.	Kieselzinkerz . . $W + {}^1/_2$	
	Bertrandit . . . $W_2 + {}^1/_2$	Humitgruppe:
Olivingruppe:	*Hydrophyllite:*	Humit, Klinohumit, Chrondrodit } $W_2 + [{}^1/_2]$
Monticellit, Forsterit, Olivin, Hortonolith, Fayalit, Röpperit, Knebelit, Tephroit } W.	Serpentin . . . $W_2 + {}^1/_2$	

Einfache Silikate	Hydrosilikate	Halosilikate
III. Stufe. Typus: Si_3O_6. Vertreter: $F = E_2Si$; $D = ESi_2$; $H = ASi_2$; $T = R_2$.		
Amphibol und Pyroxengruppe: $D_mH_nS_p$	Eudidymit . . . $D_3S_2 + 1$	Thaumasit $HS + [^5/_2 +]1$
Thonerdefreie Pyroxene:	*Zeolithe*:	
Enstatit, Bronzit, Hypersthen, Wollastonit, Diopsid, Malakolith, Salit, Rhodonit, Pajsbergit, Bustamit, Schefferit } D	Apophyllit [1] . . $D_8 + ^9/_2$ Analcim . . . $HS + 1$ Laumontit . . . $HS + 2$	
Pectolith . . . . . D_2	*Hydrophyllite*:	
Thonerdefreie Amphibole:	Chloritgruppe:	
Kupferit, Antophyllit, Tremolith, Aktinolith } . D	Ripidolith . . $H_4F_5 + 5$ Klinochlor . . $H_8F_4 + 2$ Pennin . . . $H_2F_5 + ?$ Talk . . . . $F_3S_4 + 2$	
Thonerdehaltige Pyroxene und Amphibole:		
Augit, Hornblende } . . . D_mH_n		
Akmit, Arfvedsonit } . . . . HS		
Spodumen . . . . . HS		
Babingtonit . . . . D_4HS		
Riebeckit . . . . . $D_2H_5S_5$		
Granatgruppe . . . . DH		
Prehnit . . . . . DH		
Leucit . . . . . HS		
Beryll . . . . . DHS		
Leukophan . . . . DHS		
Milurit . . . . . DHS_2		
Liëvrit . . . . . FDH		
Idokras . . . . . F_2H_2S		
Margarit . . . . . H_2		
Turmalingruppe . $(F,H)_{16}T_6S_5$		
Magnesiaturmalin $F_6H_{10}T_6S_5$		
Alkaliturmalin . . $H_{16}T_6S_5$		

[1] Vielleicht $D + ^1/_2$ oder $D_4 + [^1/_4] + 2$.

IV. Stufe. Typus: Si_4O_8. Vertreter: $M = E_2Si_2$; $N = ASi_2$.

Nephelin . . . . . N		Sodalith . $N_3 + [^1/_2]$
Danburit . . . . . N	*Zeolithe*:	Nosean, Hauyn . $N_3 + [1]$
Feldspatgruppe:	Thomsonit . . . $N_2 + ^5/_2$	Epidot . . $N_3 + [1]$
Orthoklas, Albit . . . NS	Epistilbit, Heulandit, Brewsterit } . . . $NS + ^5/_2$	Cancrinit . $N + [^3/_2] + ^3/_2$
Anorthit . . . . . N_2	Desmit, Harmotom, Phillipsit } . . . $N_3S + 3$	
Hyalophan . . . . . N_3S	Chabasit m $(N_2+4):n(NS+4)$	
Dichroit . . . . . N_6S	Natrolith . . . $N_4S + 4$	
Skapolithgruppe:	Skolezit, Edingtonit } . . $N_4S + 6$	
Mejonit (Wernerit) . . MN_6	Faujasit . . . $N_4S_9 + 10$	
Mizzonit, Couzeranit MN_3S_3	*Hydrophyllite*:	
Melilith (Humboldtilith) M_2N_4	Kaolin . . . . $N + ^1/_2$	
Sarkolith . . . . . MN_2		
Glimmergruppe:		
Muscovit, Paragonit . . N		
Lithionglimmer . . $N_{10}S_3$		
Biotit . . . . . M_mN_n		
Phlogopit . . . . $M_mN_nS_q$		
Axinit . . . . . MN_3		

Einfache Silikate.		Hydrosilikate.		Halosilikate.
V. Stufe. Typus: Si_5O_{10}. *Vertreter*: $K = EASi_2$; $C = R_2Si_2$.				
Cyanit, Andalusit, Sillimanit	C	Allophan	C + 5	
		Brandisit (Clintonit)	(?)	
Topas	C_6			
Datolith, Homilit, Euklas, Gadolinit, Karpholith	K			
Gehlenit	K			
VI. Stufe. Typus: Si_6O_{11}. *Vertreter*: $U = R_3Si_3$.				
Eulytin	U			

Zum Schlusse giebt GOLDSCHMIDT noch die folgende kleine Tabelle, eine Anordnung der wichtigsten gesteinbildenden Silikate nach ihrer *Deszendenz* und ihrer *Lateralverwandtschaft*. Unter der Deszendenz wird die Bildung eines Minerales aus einem anderen durch Zers. verstanden, unter Lateralverwandtschaft das Auftreten eines Minerales im Gesteinsgemenge als Vertreter eines ähnlichen. Die horizontalen Reihen geben die *Deszendenten*, die vertikalen die *Lateralverwandten* an:

Stufe	Einfache Silikate			Halosilikate	Hydrosilikate	
	Felisitoide	Augitoide	Granatoide	Humitoide	Zeolithe	Hydrophyllite
II.	—	Olivin	—	Humit	—	Serpentin
III.	Leucit	Amphibol	Granat		Apophyllit	Chlorit
		Pyroxen	Idokras	—	Analcim	Talk
			Turmalin		Laumontit	
IV.	Nephelin	Glimmer	Dichroit	Sodalith	Natrolith	Kaolin
	Feldspäte		Skapolith	Cancrinit	Chabasit	(Epidot)
					Desmin	
V.			Gehlenit		(Allophan)	Brandisit?
			Andalusit			Clintonit?
	—	—	Sillimanit	—		
			(Topas)			

(ZKr. **17**. 25—66. 3/9. [April.] Heidelberg.) NIES.

F. W. Clarke, *Ein neues Vorkommen von Gyrolith*. Auf New Almaden Quecksilber Fundgrube, Californien, fand sich (zuerst für Flufsspat gehalten) Apophyllit in schön entwickelten Krystallen vor und zwischen diesen und dem Salbande in 1 bis 3 cm dicken faserigen Lagen ein Mineral, das sich bei der chemischen Unters. als mit HOW's Gyrolith von Neuschottland identisch herausstellte (Anal. s. unten). Annähernd sind beide Vorkommnisse auf die Formel $Ca_2Si_3O_8.3H_2O$ beziehbar, wenn aber HOW annimmt, dafs Gyrolith aus Apophyllit entstanden sei, so stellt sich bei dem neuen Vorkommen vielmehr der Gyrolith als das ältere Mineral dar.

1. New Almaden, CLARKE. — 2. Neuschottland, HOW.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fl	Summe
1.	14,60	52,54	0,71		29,97	—	1,5	0,27	0,65	100
2.	15,05	51,90	1,27	—	29,95	0,08	1,60	—	—	99,85.

(Sil. [3.] **38**. 128—29. 1/8. [24/5.] Washington.) NIES.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

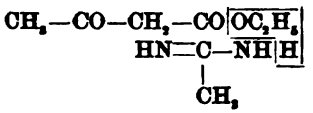
1889 Band II. No. 16. 19. Oktober.

62. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Heidelberg.

Abteilung für Chemie.

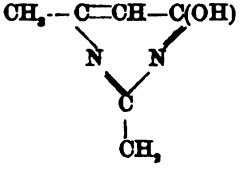
Sitzung vom 19. Sept. 1889.

A. Pinner, Berlin, *Über Pyrimidine.* Schon früher hatte PINNER eine Rk. mitgeteilt, welche Acetessigester und die ähnlichen β-Ketonsäureäther mit den Amidinen eingehen, und welche zu der Klasse der Pyrimidine führte. Das Pyrimidin, welches man aus Acetessigester und salzsaurem Amidin, z. B. $CH_3—C(=NH)(NH_2)$, erhält, ist dem Benzol ähnlich konstituiert, es ist ein Benzol, in welchem an Stelle von 2CH zwei Stickstoffatome sich befinden, die in m-Stellung zu einander stehen. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich in drei Phasen: Zunächst reagiert eine NH_2-Gruppe mit der (OC_2H_5)-Gruppe unter Abspaltung von C_2H_5OH:

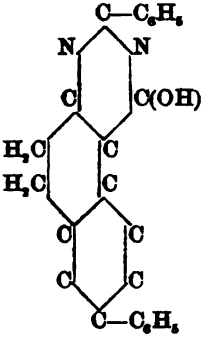


das eine Stickstoffatom verbindet sich hierbei mit der CO-Gruppe, welche in eine C(OH)-Gruppe durch Atomverschiebung umgewandelt wird. Schliefslich kondensiert sich die Imidgruppe mit der CO-Gruppe unter Abspaltung von W., wobei ein Wasserstoffatom der CH_3-Gruppe entnommen wird. Der so erhaltene Körper ist das Dimethyloxypyrimidin (I) folgender Konstitution:

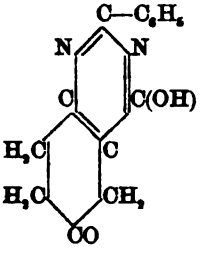
I



II



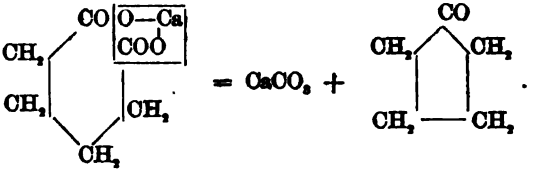
III



Bei Dicarbonsäuren, welche das gröfste Interesse bieten, entstehen hierbei stets zwei Körper. Läfst man Succinbernsteinsäureäther mit dem Amidin, $C_6H_5—C(=NH)(NH_2)$, reagieren, so treten entweder 2 Mol. Benzamidin in Rk., es tritt Umlagerung ein und man erhält den Körper (II), also ein Diphenyl von der Konstitution des Phenanthrens, oder es reagiert 1 Mol. Benzamidin auf den Succinbernsteinsäureäther, und es entsteht unter Abspaltung von A. und Kohlensäure ein Körper von der Zusammens. III. Solche Körper sind auch schon von WEDDIGE dargestellt.

WACHTER.

Johannes Wislicenus, Leipzig, *Mitteilungen aus seinen Untersuchungen zur Ermittelung der räumlichen Atomlagerung.* (1. Mitteil.). Es werden zwei Punkte hervorgehoben, welche sich auf den Einfluſs der Stellung 1,5 an gesättigten Kohlenstoffkernen beziehen. Wenn es richtig ist, daſs sich die Pentacarbonidringe infolge der geometrischen Lage besonders leicht bilden, so müssen gewisse Dicarbonsäuren sehr leicht in Monoketone des Pentacarbonidringes übergehen. Es muſs die *Adipinsäure*, resp. deren Calciumsalz beim Erhitzen übergehen in ein Keton C_6H_8O:



Da der in der That auf diese Weise erhaltene Körper mittels Salpetersäure glatt in *Glutarsäure*, $(CH_2)_3(CO_2H)_2$, übergeht, was beim Vermischen mit der ganzen Menge Salpetersäure explosionsartig, dagegen bei tropfenweisem Hinzufügen in ruhiger Weise geschieht, so liegt also *Monoketonpentamethen* (K. 130,5°) vor, und ist somit die ringförmige Bindung bewiesen. Zu bemerken ist noch, daſs man bei letzterer Rk. 97% der theoretischen Menge an Glutarsäure erhält. Vermischt man das Keton mit Ä., gieſst die Mischung auf W. und trägt Natrium ein, so entsteht ein A. neben etwas Pinakon. Behandelt man diesen A. mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., so entsteht auch hier glatt Glutarsäure. Dieses Keton ist *Dumasin*, welches immer in den sogen. Acetonölen enthalten ist, sich aber aus diesen Ölen nicht isolieren läſst. Leicht gewinnt man dasselbe aus den Holzgeistölen durch fraktionierte Destillation. Behandelt man das aus obigem A. gewonnene Jodür mit Zink und Salzsäure, so erhält man Pentamethylen (K. 30—31°). Wenn alle diese Säuren eine solche Zers. erleiden, so müssen dieses auch die Benzolderivate thun, und wurde diese Annahme durch Verss. an o-Xylylendicarbonsäure (BENEDICT) und Hydrozimmt-o-carbonsäure (KÖNIG) bestätigt. Letztere Säure für sich destilliert, giebt unter Zers. *α-Ketohydrinden* (F. 41°, K. 243°), $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH_2$, dessen Oxim bei der Reduktion *α*-Hydrindenamin liefert, das seinerseits beim Erwärmen mit salpetrigsaurem Natrium den *α*-Hydrindenalkohol entstehen läſst.

2. Mitteilung. Wirken negative Körper substituierend auf Körper ein, welche schon negative Elemente enthalten, so erfolgt die Einw. in der Nähe derselben. Als Beispiel sei hier die Bild. von Aldehyd aus A. angeführt. Wenn die weitere substituierende Wirkung in möglichster Nachbarschaft stattfinden soll, so wird sie am fünften C-Atom eintreten, welches dem ersten ebenfalls nahe steht. Bei der Oxydation der *Sebacinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, oder $(CH_2)_8(CO_2H)_2$, mit normaler Bindung der Kohlenstoffatome, müssen zwei Prozesse vor sich gehen, indem der Angriff an zwei Stellen der Säure erfolgen muſs. Es entsteht hierbei eine zweibasische Säure von niedrigem Molekulargewichte, die Glutarsäure, welche entweder durch Abbau entstanden oder ein Spaltungsprod. der Sebacinsäure war. Zur Entscheidung dieser Frage diente folgende Überlegung: Entsteht aus einer zweibasischen Fettsäure eine andere durch Abspaltung von Kohlensäuremolekülen mit darauffolgender Oxydation der nächsten Kohlenstoffatome, so muſs das Prod. gleichviel Alkali zur Neutralisation verlangen, wie die unveränderte Säure; entstehen aber hierbei 2 Mol. Säure, so muſs die doppelte Menge Alkali zur Neutralisation notwendig sein. Da nun nach den Verss. in vorliegendem Falle die gleiche Menge Alkali zur Neutralisation verbraucht wurde, so war die Glutarsäure aus der Sebacinsäure durch Abbau und nicht durch Spaltung entstanden. Es ist dieses eine sehr bequeme Methode der Darstellung von Glutarsäure.

Aus der Diskussion, welche sich diesem Vortrage anschloſs, und an der sich V. MEYER, LOSSEN und HELL beteiligten, ergab sich, daſs bei der Einw. von Chlor auf normale Valeriansäure mindestens zwei verschiedene Chlorverbb. entstehen, und daſs vielleicht auch am fünften Kohlenstoffatom eine Chlorierung eintritt, was weiter untersucht werden wird. WACHTER.

Joest, Berlin, *Über die Destillation von buttersaurem Barium.* Das Destillationsprod. absolut reinen buttersauren Bariums sollte Dipropylketon sein:

$$\begin{matrix} C_3H_7.COO \\ C_3H_7.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba = BaCO_3 + CO(C_3H_7)_2.$$

Es entstehen hierbei aber höher und niedriger sd. Körper, wie:

$$CH_3—CO—C_3H_7,\quad C_2H_5—CO—C_3H_7,\quad H.CO.C_3H_7,$$

wodurch die allgemeine Annahme bestätigt wird, daſs bei einer derartigen Destillation niedrige Ketone entstehen, nicht aber entstehen, wie in den Lehrbüchern irrtümlich steht, Ketone von höherem Kohlenstoffgehalte. Die Kombinationen können hierbei sehr mannigfaltig sein. WACHTER.

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

B. Brauner, Prag, *Über die Konstitution einiger Metallchloride.* Über die Konstitution einfacher Chloride wurden schon früher Arbeiten ausgeführt, so über die Erdmetalle (Ceritmetalle), welche in den Monatsheften veröffentlicht wurden. Nach den Arbeiten von V. MEYER berätst das Indiumchlorid im Gaszustande die Formel $InCl_3$, so daſs also das Indium in die dritte Gruppe dreiwertiger Metalle des natürlichen Systemes gehört. Ebenso verhält sich nach BRAUNER das Aluminium, dessen Alkylverbb. je nach der Höhe der Temperatur im Dampfzustande entweder $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$, oder $Al_2(CH_3)_6$, $Al_2(C_2H_5)_6$ zusammengesetzt sind. In Analogie dieses Verhaltens läſst sich nun schlieſsen, daſs auch Aluminiumchlorid die Formel $AlCl_3$ besitzen würde, wenn man von diesem Körper DD-Bestimmungen bei Tempp. machen könnte, wo es sich nicht zers. Nach schwedischen Forschern ist Aluminiumchlorid bei höheren Tempp. nach der Formel $AlCl_3$ zusammengesetzt, und liegt hierin eine Bestätigung des periodischen Systemes. Hinsichtlich der Polymerie der Verbb. im Dampfzustande liegt eine Reihe von Unterss. vor, und sollen die untersuchten Verbb. mit den gefundenen Formeln tabellarisch zusammengestellt werden:

Einwertige Elemente:	*Zweiwertige Elemente*:		*Dreiwertige Elemente*:	
Cu_2Cl_2	Be_2Cl_4;	$BeCl_2$	Al_2Cl_6;	$AlCl_3$
Ag_2Cl_2	Sn_2Cl_4;	$SnCl_2$	Ga_2Cl_6;	
	Cr_2Cl_4;		Cr_2Cl_6;	
	Fe_2Cl_4;			$InCl_3$
			Fe_2Cl_6;	$FeCl_3$.

Hieraus geht z. B. hervor, daſs das Silber im Chlorsilber einwertig ist, und ferner, daſs die Valenz bei den Chloriden einen Ausdruck des Gesetzes der chemisch multiplen Proportionen bildet. Es kommt hierbei nicht darauf an, ob einfache oder doppelte Moleküle vorhanden sind, weil die Rolle des Elementes immer dieselbe ist. Zu bemerken ist noch, daſs BRAUNER die Chloride noch anderer Elemente, z. B. des Bors, untersuchte, und daſs z. B. bei letzterem bedeutende Kondensationen, also obigen analoge und polymere Verbb. im Dampfzustande zum Vorschein kamen. WACHTER.

W. Lossen, Königsberg, *Über Molekularvolume und Atomvolume.* KOPP, dessen Beteiligung an der Erforschung der Raumerfüllung chemischer Verbindungen im flüssigen Zustande u. deren Zusammensetzung bekannt ist, hatte geäuſsert, daſs man versuchen sollte, durch experimentelle Unterss. einen Ausdruck für eine bestimmte

Klasse von Verbb. hinsichtlich der Volume zu finden. Dieser von LOSSEN unternommene Vers. weist auf weitere Wege hin, um die ganze Erforschung zu ermöglichen. Das Molekularvolum von $C_2H_4O_2$ = 62,7, ferner das Molekularvolum von CH_2O_2 = 41,8. Da nun diese beiden Verbb. sich um CH_2 unterscheiden, und sich als Differenz beider Volume 62,7—41,8 = 20,9 ergiebt, so ist 20,9 (s. u.) die Raumerfüllung von CH_2. Es entsprechen sich nun bezüglich ihres Volums folgende Atomgruppen, bezw. Atome:

$$CH_2 = H_2O = O_2 = 20,9 \quad \text{und} \quad C = 2H = O = \frac{20,9}{2} = 10,45,$$

und lassen sich daher die Volume der einzelnen Verbb. berechnen. Die Volume für CH_2 sind nicht ganz konstant, sie sind regelmäfsig wechselnd, und beträgt die Differenz zwischen der Raumerfüllung von CH_2, bei essigsaurem Methyl, und der bei buttersaurem Methyl = $^1/_2$, also beträgt der Wert für CH_2 bei letzterer Verb. = 20,9 + $^1/_2$. Hieraus leitete LOSSEN zur Berechnung der Molekularvolumina von *Fettkörpern* folgende allgemeine Formel ab:

$$\text{Vol. } C_nH_mO_p = \underbrace{10,45n + 5,225m + 10,45p}_{\text{Anfangsvolum.}} + \underbrace{^1/_4(n-2)^2}_{\text{Volumzuwachs.}}$$

Mit dieser Formel kann man die Äther, Ester etc. gesättigter Verbb. berechnen, hat man aber ungesättigte Verbb., so ist dieser allgemeinen Formel noch 1,5 μ hinzuzuaddieren. Hinsichtlich der *aromatischen* Verbb. kann man in bezug auf das Molekularvolum, da 4H durch 2 Kohlenstoffatome ohne weitere Volumänderung ersetzt werden können, C_6H_6 mit C_4H_{10}, oder $C_5H_{12}O$ mit C_7H_8O vergleichen, und ergiebt sich hieraus für aromatische Verbb. folgende allgemeine Formel zur Berechnung ihrer Molekularvolume:

$$\text{Vol. } C_nH_mO_p = 10,45n + 5,225m + 10,45 + ^1/_4(n-4)^2.$$

Bei den aromatischen Verbb. befinden sich daher die Atome im verdichteteren Zustande, und läfst sich die Formel auch so schreiben:

$$C_nH_mO_p = 10(n + p) + 5m + ^1/_4(n-2)^2.$$

Die Molekularvol. von Pyridinbasen lassen sich ebenfalls nach der ersten Formel berechnen, nur hat man das Endglied negativ zu nehmen. In einer Reihe von Tabellen hatte LOSSEN die berechneten und gefundenen Volume einer grofsen Anzahl der verschiedensten Verbb. zusammengestellt, aus welchen Zahlen sich ergiebt, dafs auch Abweichungen vorkommen, welche bis zu 2—6% betragen. Die Abweichungen bei den KW-stoffen sind vielleicht auf Versuchsfehler zurückzuführen; diejenigen beim Naphtalin, Terpentinöl etc. beruhen wohl darauf, dafs wie beim Benzol andere Werte in die Formel eingesetzt werden müssen. Alkohole und Phenole zeigen fast stets Verschiedenheiten, und zwar fallen die prozentischen Abweichungen ziemlich zusammen, so dafs sie wahrscheinlich konstant auftreten. Setzt man bei letzteren in die Formel 10,1 statt 10,45 ein, so erhält man Zahlen, welche mit den gefundenen gut übereinstimmen. Bei Phenoläthern sind ebenso Abweichungen vorhanden, und bei Thymolverbb. durchweg. Es sind nach diesen Erfahrungen als Anfangsvolume zu setzen; bei Oxalsäureester = 10,74, bei aliphatischen Verbb. = 10,45; bei aromatischen Verbb. = 10,0, und ergiebt sich als Mittelwert = 10,24. Bei Anwendung der letzteren Zahl erhält man die allgemeine Formel:

$$\text{Vol. } C_nH_mO_p\,(-\mu) = (10,24 + x.0,5).(n + p) + \frac{10,24 + x.0,5}{2}.m + ^1/_4(n-2)^2 + 1,4\mu,$$

wobei x etwas kleiner als 1 ist. WACHTER.

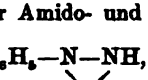
Eug. Bamberger, München, *Über die Natur des Fichtelits*. Der sog. Fichtelit findet sich in bayrischen Torfmooren, und zwar da, wo Harzgänge vorkommen, denen

er wohl seine Entstehung verdankt. Er hat die empirische Formel $C_{18}H_{32}$ (DD. in Stickstoff ausgeführt), wird fast gar nicht angegriffen oder dann sofort verbrannt. Mit einer bestimmten Menge Jod erhitzt, werden zwei Wasserstoffatome entfernt, und man erhält den Körper $C_{18}H_{30}$, der die Eigenschaften eines perhydrierten Methens besitzt, also eines Körpers, bei welchem sämtliche doppelte Bindungen aufgehoben sind. (Vgl. **89**. I. 475. 520.) WACHTER.

A. Michaelis, Aachen, *Über ein Hydrazon der schwefligen Säure.* Vorliegende Arbeit bewegt sich auf dem Grenzgebiete zwischen anorganischer und organischer Chemie. Die Verbb. gehören der organischen Chemie, die Schlufsfolgerung dagegen der anorganischen Chemie an. Durch E. FISCHER wurde nachgewiesen, dafs im Phenylhydrazin die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Keton- und Aldehydradikale ersetzt werden können, und fragte es sich, ob diese nicht auch durch anorganische Radikale ersetzbar seien. Ein solches anorganisches Hydrazon kann nun in der That erhalten werden, jedoch ist die Darst. nicht ganz dieselbe, wie bei den organischen Hydrazonen. MICHAELIS führte das Radikalthionyl SO ein, so dafs der Körper $C_6H_5NH.N{=}SO$ (F. 105°, schwefelgelbe Krystalle) entstand. Derselbe wurde durch Einw. von Thionylchlorür, $SOCl_2$, auf die äth. Lsg. von Phenylhydrazin erhalten, ist beständig, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und zersetzt sich beim starken Erhitzen in Diphenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, W., schweflige Säure und Stickstoff. Mit Brom giebt der Körper das Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2Br_3$, gegen Säuren ist derselbe zum Unterschied von den organischen Hydrazonen beständig, mit Alkalien löst sich derselbe mit gelber Farbe, welche bald verschwindet, woranf sich Phenylhydrazin und schwefligsaures Kalium abscheidet. Hierdurch ist bewiesen, dafs der Rest SO in der Verb. vorhanden ist, und war die Zers. folgendermafsen verlaufen:

$$C_6H_5NH.N\boxed{SO + O}H_2 = SO_2 + C_6H_5.NH.NH_2.$$

Die SO-Gruppe konnte aber so eingetreten sein, dafs sie ein Wasserstoffatom der Amido- und eines der Imidogruppe ersetzte:



und wurde zur Entscheidung dieser Frage die Einw. von Thionylchlorür auf sekundäre Hydrazine untersucht. Sekundäres Äthylphenylhydrazin lieferte nun hierbei den Körper $C_6H_5N(C_2H_5)N{=}SO$ (dunkelrote Fl.), der einen aromatischen Geruch besitzt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und sich wie die andere Verb. verhält, wodurch nachgewiesen ist, dafs ein wirkliches Hydrazon vorliegt. Sonach ist aber auch die schweflige Säure eine Aldehydsäure $HSO_2.OH$, von welcher bei Wegnahme von einem Atom Sauerstoff die Gruppe H.SO.OH übrig bleibt, welche letztere bei Abspaltung von W. den SO-Aldehydrest noch darstellt. Für letzteren hat der Versuch entschieden, die schweflige Säure ist eine Aldehydsäure, und die anorganischen Aldehyde verhalten sich wie die organischen. Aus der diesem Vortrag sich anschliefsenden Diskussion, an welcher sich V. MEYER und E. FISCHER beteiligten, ergab sich, dafs MICHAELIS auch mit phosphoriger Säure bereits ähnliche Vers. begonnen, dieselben aber noch nicht zum Abschlufs gebracht hat, und ferner, dafs das verschiedene Verhalten der organischen und anorganischen Hydrazone trotz der gleichen Konstitution von vorn herein wegen der Verschiedenheit der eintretenden Reste zu erwarten war. WACHTER.

A. Michaelis, Aachen, *Demonstration organischer Wismutverbindungen.* Wismut gehört mit Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon in eine Reihe; nicht leicht ist es aber, fünfwertige Verbb. desselben zu erhalten. Ersetzt man im Chlorwismut, $BiCl_3$, das Chlor durch organische Reste, z. B. durch C_6H_5, so erhält man Wismuttriphenyl, $Bi(C_6H_5)_3$, welcher Körper von MICHAELIS aus Wismutnatrium und Brombenzol in zwei Modifikationen (Nadeln und Blättchen) gewonnen wurde. Versetzt man die ätherische Lsg. des Wismuttriphenyls mit ätherischer Bromlösung, so verschwindet das Brom sofort, und es scheidet sich nach kurzer Zeit der Körper $Bi(C_6H_5)_3$

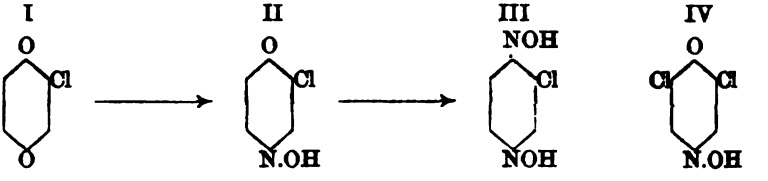
Br_2 in Krystallen chemisch rein aus. In diesem Körper ist das Wismut nunmehr fünfwertig, und gehört also dasselbe vollständig in die oben genannte Reihe. Wendet man statt Brom Chlor an, so erhält man die Rk. in derselben Weise, und lassen sich so auch die entsprechenden Verbb. des Tolyls darstellen. WACHTER.

Karl Elbs, Freiburg, *Umlagerung bei der Reduktion des Diphenyltrichloräthans und seiner Abkömmlinge.* Reduziert man Diphenyltrichloräthan in alk. Lsg. mit Zinkstaub, so erhält man auffallender Weise nicht Diphenylmethylmethan, sondern Stilben als Hauptprodukt (**89**. I. 628)

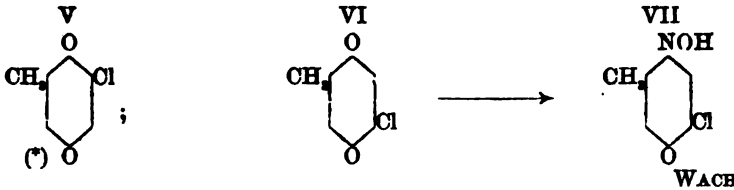
$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH.CCl_3 \text{ giebt hauptsächlich } C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5.$$

Derivate des Diphenyltrichloräthans, welche andere Gruppen eingelagert haben, liefern hierbei Derivate des Stilbens, so entsteht z. B. aus p-Dioxydiphenyltrichloräthan das p-Dioxystilben. Letzteres verkuppelt sich mit Diazokörpern, liefert aber keine schönen Farbstoffe. Bei Dinaphtyltrichloräthan ist die Reduktion mehr normal und weniger anormal. Da mit dem Dioxydiphenyltrichloräthan, $(HO.C_6H_4)_2CH.CCl_3$, sich das p-Dioxystilben, $HO.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.OH$, leicht hatte darstellen lassen, so versuchte ELBS, zu entsprechenden Naphtolderivaten durch Einw. von Zinkstaub auf β-Dinaphtyloxytrichloräthan zu gelangen, erhielt aber hierbei die betreffende Äthylidenverb. Das gleiche Resultat wurde bei der α-Verb. erhalten. Faſst man alles zusammen, so ist festgestellt, daſs man bei der Reduktion des Diphenyltrichloräthans und seiner Derivate als Hauptprodukt gewöhnlich die Umlagerung erhielt, und daſs eigentümlicher Weise, soweit keine Umlagerung stattfindet, die gesättigten Derivate entstehen, während bei Umlagerungen die ungesättigten Derivate erhalten werden. WACHTER.

F. Kehrmann, Freiburg, *Über Oxime von Parachinonen.* Natur und Stellung gewisser Atome oder Atomgruppen üben auf die Oximierbarkeit von Sauerstoff einen Einfluſs aus, und war es der Einfluſs der Halogenatome und der Alkylreste auf die Ersetzbarkeit des Sauerstoffs im p-Chinon durch die Isonitrosogruppe, welchen KEHRMANN studierte. Monochlorchinon bildet zunächst nur ein Oxim durch Ersatz des in m-Stellung zu Cl sich befindlichen Sauerstoffatoms, und gelingt es erst nach langem Kochen mit Hydroxylaminlösung, auch das zweite in o-Stellung zu Chlor sich befindende Sauerstoffatom durch die Isonitrosogruppe zu ersetzen.



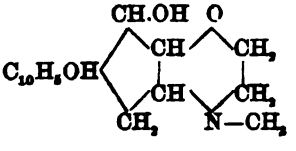
Im Dichlor-p-chinon, in welchem beide Chloratome zu dem einen Sauerstoffatom in o-Stellung sich befinden, ist letzteres gar nicht ersetzbar und entsteht daher nur ein Oxim (IV). Im Tetrachlor-p-chinon ist durch den Einfluſs der Chloratome gar kein Sauerstoffatom durch die N.OH-Gruppe ersetzbar. In der Verb. V ist nur das mit (*) bezeichnete O-Atom durch die N.OH-Gruppe ersetzbar. Die Verb. VI giebt erst nach und nach (Einfluſs der o-Stellung), ein Monoxim und dann ein Dioxim, und zwar bildet sich zunächst dasjenige Oxim (VII), in welchem die Nitrosogruppe und die Methylgruppe in der o-Stellung zu einander sich befinden; das Chlor hat also inbezug auf fragliche Rk. eine stärker verzögernde Wirkung als die Methylgruppe. Bezüglich der Oxychinone ist schlieſslich noch zu merken, daſs die Anilsäuren unfähig sind, Oxime zu bilden, daſs dieses jedoch die unvollständigen Oxychinone thun.



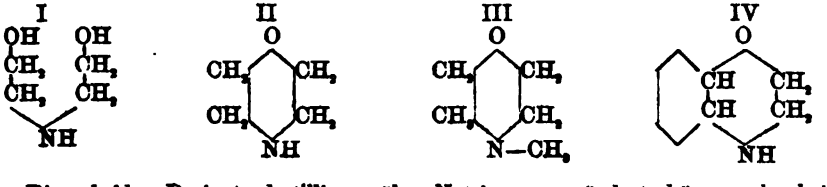
WACHTER.

Paul Jeserich, Berlin, *Mitteilungen aus der Gerichtspraxis. (Zweite Mitteilung.)* Es war früher oft sehr schwierig, bei Schriftfälschungen die Verschiedenheit der Tinten genau nachzuweisen. Das Verfahren, welches JESERICH jedoch anwendet, ist überraschend sicher und führt zu zweifellosen Urteilen. Es beruht darauf, dafs verschiedene Tinten bei der photographischen Aufnahme verschiedene Farben auf der Platte hervorrufen, je nachdem sie mehr oder weniger Rot etc. enthalten. So macht sich die Hand des Fälschers in den photographierten Schriftzügen mit ungemeiner Sicherheit bemerkbar, wie JESERICH an einer Reihe sehr interessanter derartiger oft in vergröfsertem Mafsstabe ausgeführter Aufnahmen von Fällen aus der Gerichtspraxis der Versammlung zeigte. WACHTER.

L. Knorr, Würzburg, *Morpholinbasen.* Basen, welche zu dem Morphin in naher Beziehung stehen, sind die Morpholinbasen. Bezüglich des Morphins, $C_{17}H_{19}NO_3$, wissen wir durch v. GERICHTEN, dafs ein Bestandteil desselben das Dioxyphenanthren ist. Subtrahiert man von der Formel des Morphins diejenige des Dioxyphenanthrens, so erhält man $C_{17}H_{19}NO_3 - C_{14}H_{10}O_2 = C_3H_9NO$ als Rest. Da nun das Methylmorpholidin in Derivate des Dioxyphenanthrens und eine Base $C_6H_{11}NO$, welche von LADENBURG als das Dimethyloxäthylamin erkannt wurde, gespalten wird, und sich der oben erwähnte Rest des Morphins von letzterer Base durch einen Mindergehalt von CH_2 unterscheidet, beide daher homologe Verbb. sind, so ist der Rest C_3H_9NO als Monomethyloxyäthylamin anzusprechen. Letztere Base zu Dioxyphenanthren addiert, würde also *Morphin* geben, und erhält dieses folgende Formel:

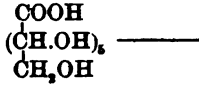


Morphin leitet sich von einer hypothetischen Base, dem Morpholin ab, und versuchte es KNORR, durch Synthese die Existenz dieser Base festzustellen. Da dasselbe das innere Anhydrid des Dioxydiäthylamins (I) von WÜRTZ ist, so kann es aus der WÜRTZ'schen Base gewonnen werden. Das aus letzterer durch Salzsäure erhaltene Chlorhydrin liefert in der That mit Alkalien das Morpholin (II), von welchem KNORR noch das *methylierte Morpholin* (K. 115°) (III) und das Phenmorpholin darstellte.



Diese beiden Derivate destillieren über Natrium unverändert, können also keine Hydroxylgruppe enthalten, aufserdem erinnern Morpholin und Methylmorpholin sehr an Piperidin und Methylpiperidin, beide sind ungiftige Körper. Eine andere Base, das *Phenmorpholin* (K. 268°) (IV), zeigt Ähnlichkeit mit dem Tetrahydrochinolin. Das physiologische Verhalten dieser Base steht in gewisser Analogie mit dem Morphin, und ist daher das Phenmorpholin der Träger der physiologischen Wirkung des Morphins. WACHTER.

Emil Fischer, Würzburg, *Studien in der Zuckergruppe.* In der Literatur findet man zur Überführung der Alkohole in Aldehyde verschiedene Methoden, nicht aber über die Reduktion der Säuren in Aldehyde, für die noch ein allgemeines Verfahren zu finden ist, welches eine grofse Bedeutung für den Aufbau der Zucker haben würde. Ein solches einfaches Verfahren hat nun E. FISCHER gefunden, welches den Zwecke völlig genügt, u. welches darauf beruht, dafs die mit Sauerstoff beladenen Oxysäuren der Zuckergruppe durch Natriumamalgam in Aldehyde verwandelt werden (vgl. S. 669). Schüttelt man Gluconsäure mit Natriumamalgam, so reduziert das entstehende Prod. FEHLING'sche Lsg., es giebt eine Osazonverb.-Zeichen der Anwesenheit von Traubenzucker; auch die Isomeren der Gluconsäure zeigen dieses Verhalten. Bei der Behandlung der Mannose, welche durch Oxydation des Mannits erhalten wurde und der Gluconsäure isomer ist, mit Natriumamalgam, erhält man 40% der theoretischen Menge an Zucker, welche Prozentzahl noch höher ausfallen würde, wenn nicht der entstehende Zucker durch Natriumamalgam weiter reduziert würde. Diese Rk. wurde auf andere Säuren ausgedehnt, u. hierbei wurden folgende Resultate erhalten: Bei Oxysäuren ist die Anwendung der Rk. beschränkt, indem schon bei Glycerinsäure die Reduktion eine sehr unvollkommene ist. Weinsäure oder Milchsäure oder aromatische Oxysäuren zeigen diese Rk. gar nicht. Die Rk. beginnt bei den Oxysäuren *mit* fünf Kohlenstoffatomen, also mit Arabonsäure, und steht dieses im Zusammenhang mit der Laktonbildungsfähigkeit. Die Laktonbildung und die Sauerstoffanhäufung im Molekül läfst wahrscheinlich diese Rk. gelingen, und ist dadurch für die Synthese der Zuckergruppe ein weites Feld gewonnen. Bei der Reduktion der Arabinosecarbonsäure erhält man einen Zucker, der von Traubenzucker und Lävulose etwas verschieden ist. Auch Zucker von höherem Kohlenstoffgehalt lassen sich darstellen, indem man zunächst nach der Methode von KILIANI durch Blausäureaddition etc. höhere Oxysäuren gewinnt, welche dann mittels Natriumamalgam die höhermolekularen Zucker entstehen lassen.



Durch Kondensation von Glycerinaldehyd entsteht die Akrose, welche Ähnlichkeit mit Traubenzucker zeigt, sich jedoch von letzterem durch den Mangel der Fähigkeit, das Licht zu drehen, unterscheidet. E. FISCHER versuchte, durch Pilzgärung diesen inaktiven Zucker in aktiven überzuführen, was mit Penicilium glaucum nicht gelang, während durch Spaltpilze etwas aktive Substanz erhalten wurde, welch' letztere aber mit Traubenzucker nicht chemisch identifiziert werden konnte.

Zur Verwandlung von inaktivem in aktiven Zucker ging nun E. FISCHER von der Mannose (geometrisch isomer mit Traubenzucker) aus. Dieselbe wurde durch die Oxydation in die Mannonsäure verwandelt, welche mit der Arabinosecarbonsäure identisch schien, und deren Drehungsvermögen mit demjenigen dieser zwar gleich aber gerade entgegengesetzt sich zeigte. Bei Kombination beider Säuren erhält man eine inaktive Substanz — ein Verhältnis, wie es bei Rechts- und Linksweinsäure gefunden wird, und ist dieses das erste Beispiel, dafs man aus zwei aktiven Substanzen eine inaktive Substanz zusammen setzen kann. Reduziert man dieses inaktive Prod., so erhält man inaktiven Zucker, dessen Hydrazinverb. mit dem Akrosazon die gröfste Ähnlichkeit hat. Wenn dieses so ist, so ist die Synthese der Zuckerarten gelöst. Wenn Acrose ein Zucker ist, so kann man auch diese in Mannose und den entgegengesetzten Zucker zerlegen. WACHTER.

Abteilung für Pharmacie.

Sitzung am 19. Sept. 1889.

Eugen Dieterich, *Das Dialysieren sogenannter indifferenter Eisenoxydverbindungen.*

Auf Grund früherer mit Ferrimannitat gemachten Erfahrungen wendet Vf. die Dialyse für die alkal. Verbb. des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit, Dextrin, Albumin und andererseits für die sauren Verbb. mit Albumin und Pepton an und erreicht damit eine wesentliche Verringerung sowohl des Alkalis als auch der Säure. Wird bei den alkal. Verbb. das Dialysieren zu lange fortgesetzt, dann zersetzen sich die Lsgg., ferner werden bei gänzlicher Entfernung des Alkalis die ausgeschiedenen Ndd. in Zucker, Milchzucker und Mannit völlig unl. Dagegen tritt bei Hinzufügen von etwas Alkali sofort wieder Lsg. ein. Als die festeste Verb. erwies sich Ferridextrinat; es konnte das Alkali, welches vor der Dialyse $9Na_2O$ auf 100 Fe_2O_3 betrug, auf 0,058 herabgemindert werden, ohne daſs die Wasserlöslichkeit des Präparates für den Augenblick oder für die Dauer dadurch verringert worden wäre. Es ist letzterer Umstand um so bemerkenswerter, weil die Löslichkeit des Saccharates, Lactosacharates und Mannitates durch die Reduktion des Alkalis sehr verringert wird und bei längerem Aufbewahren des Präparates verloren geht.

Vf. kommt zu dem Schluſs, daſs es lösliche alkalifreie Verbb. des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit und Dextrin nicht giebt, sondern höchstens alkaliarme. Er widerspricht der Behauptung ATHENSTÄDT's, daſs ihm die Lsg. des Problems, einen alkalifreien, wasserlöslichen Eisenzucker herzustellen, gelungen sei, und erwähnt, daſs das von ATHENSTÄDT zum Patent angemeldete Verfahren 7 mal von ihm angewandt worden sei und nicht ein einziges Mal die Versprechungen erfüllt habe.

Das Dialysieren von Eisenalbuminatliquor lieferte ganz ähnliche Resultate. Es konnte dadurch das Alkali ganz erheblich verringert, durfte aber nicht vollständig entfernt werden. In letzterem Fall schied sich das Ferrialbuminat in Flocken aus der Lsg. ab und konnte nur durch Zusatz von Alkali wieder in Lsg. übergeführt werden.

Als Grundlage für das dialysierte Präparat diente der aus trockenem Ferrialbuminat hergestellte Liquor.

Interessant sind die durch die Dialyse bewirkten Veränderungen in der Zus.

Vor der Dialyse:

2,290% Trockenrückstand,
0,758 „ Asche (alkal. reagierend),
0,600% Fe_2O_3,
0,158 „ Alkalisalze,
darin 0,013% Na_2O.

Nach der Dialyse:

2,090% Trockenrückstand,
0,646 „ Asche (nicht alkal. reagierend),
0,600% Fe_2O_3,
0,046 „ Na_2SO_4.

Das in letzterer Asche enthaltene Natriumsulfat rührt vom Schwefelgehalt des Albumins her.

Die sauren Ferrialbuminat- und Ferripeptonatliquores konnten durch Dialysieren nicht so weit von der Säure befreit werden, um Ndd. auszuscheiden. Immerhin wurde eine wesentliche Verringerung der Säure bewirkt, so beim Albuminatliquor von 0,018 auf 0,0018% HCl, beim Peptonatliquor von 0,018 auf 0,003% HCl.

Die Ergebnisse der mit Ferrialbuminat und Ferripeptonat angestellten Vers. führen zu dem Schlusse, daſs das Eisenoxyd mit Albumin nur eine saure oder alkal., nicht aber eine neutrale und mit Pepton nur eine saure Verb. eingeht. Orig.-Ref.

Eugen Dieterich, *Ausfällen des Narkotins aus wässerigen Opiumauszügen mit Ammoniak.* Den durch Ammoniak in wss. Opiumauszügen hervorgerufenen Nd. hatte s. Z. FLÜCKIGER (Ar. [3.] **23**. 259) für „rätselhaft", DIETERICH (Hlf. 1886. 43) dagegen als zum gröſsten Teil aus Narkotin bestehend erklärt.

Da FLÜCKIGER (Ar. [3.] **27**. 727) neuerdings seine Behauptung aufrecht erhält u. DIETERICH eines Miſsverständnisses zeiht, legt letzterer der Versammlung krystallisiertes Narkotin, wie er es aus den bei der Opiumprüfung nach seinem Verfahren abfallenden Ndd. gewonnen hat, vor und giebt dafür folgendes Verfahren an:

Wäscht man den Nd., wie er nach Zusatz der ersten Portion Ammoniak entsteht, mit W. aus und übergieſst ihn noch naſs mit Ä., welcher 10% Essigäther enthält, so geht ersterer fast vollständig in Lsg. über. Es bleiben nur wenige flockige Teile zurück, und die Wasserschicht ist gelb gefärbt. Nach Verdunsten des Ä. erhält man einen mit wenigen Krystallen durchsetzten klebrigen Rückstand. Nimmt man diesen in A. auf (er löst sich vollständig darin) und läſst den A. bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so krystallisieren eine ganze M. gelblich gefärbter, aber schön ausgebildeter Nadeln aus.

Löst man diese in schwach angesäuertem W. und fällt mit überschüssigem Ammoniak aus, so bleibt beim Abfiltrieren ein weiſser Nd. auf dem Filter, während der Ammoniaküberschuſs den gröſsten Teil des Farbstoffes im Filtrat gelöst hält. Durch Lösen des Nd. in Ä. und Krystallisieren aus alkoh. Lsg. entstehen farblose, nadelförmige Krystalle, welche alle Eigenschaften des Narkotins besitzen.

DIETERICH erbringt damit den Beweis für seine frühere Behauptung und widerlegt FLÜCKIGER. Orig.-Ref.

J. Klein, Darmstadt, *Über den Nachweis des Arsens mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.* Der Vortragende zeigt einen kleinen von ihm ersonnenen Apparat, mit welchem die kleinsten Mengen Arsen deutlich nachgewiesen werden können. Diese Methode ist eine Kombination der MARSH'schen Methode mit der GUTZEIT'schen, welch letztere namentlich von FLÜCKIGER empfohlen worden ist. Eine Reduktionsröhre von schwer schmelzbarem Glase und üblicher Weite wird mit einer gleich weiten Röhre verbunden, in welcher luftfeuchtes pulverisiertes salpetersaures Silber deutlich sichtbar zwischen Glaswolle verteilt ist. Diese letztere Röhre ist zudem zu einer Spitze ausgezogen; eine gleiche Röhre ohne salpetersaures Silber jedoch wird vorrätig gehalten. Leitet man nun durch die beiden kombinierten Röhren Arsenwasserstoff, so tritt Gelbfärbung des Silbernitrats ein infolge des Entstehens der gelben Verb. $AsAg_3(AgNO_3)_3$. Zunächst prüft man das Zink und die Schwefelsäure auf Arsen; erweisen sich diese arsenfrei, so giebt man von der auf Arsen zu prüfenden Fl. in den Entwickelungskolben und beobachtet wieder das Silbernitrat. Sobald letzteres anfängt gelb zu werden, wird der vordere Teil der Röhre, die oben erwähnte Reduktionsröhre, welche nach Belieben ein oder mehrere Male verengt ist, in üblicher Weise erhitzt, um das Arsen abzulagern. Sollte, wie dieses unter gewissen Umständen eintreten kann, etwas Arsenwasserstoff die erhitzte Stelle passieren, so wird dieses von dem Silbernitrat aufgenommen. Will man, nachdem in der Reduktionsröhre ein Arsenspiegel entstanden ist, Arsenflecken auf Porzellan niederschlagen, so vertauscht man den Silbernitrat enthaltenden Röhrenteil gegen den gleichen reservierten, aber kein Silbernitrat enthaltenden, während die Reduktionsröhre noch glüht, und zündet das Gas an. Um die letzten Spuren Arsen endlich noch aufzufangen, leitet man das Gas in Silbernitratlsg. ein.

Diese Methode des Arsennachweises zeichnet sich durch groſse Empfindlichkeit u.

Sauberkeit in der Ausführung aus. Die analytischen Zahlen sollen in einer ausführlichen Abhandlung in dem Archiv der Pharmazie mitgeteilt werden. Der Apparat selbst ist auch in einem demnächst im Verlage von LEOPOLD VOSS in Hamburg erscheinenden kleinen Werke: „Elemente der forensisch-chemischen Analyse“ von Dr. KLEIN, beschrieben.

Der Grundgedanke bei der Zusammenstellung des erwähnten Apparates war, dafs die grofse Verbreitung des Arsens in den verschiedensten Präparaten nach Theorie und Praxis verlange, die empfindlichsten Methoden zu benutzen und sie nach Möglichkeit mit weniger empfindlichen aber charakteristischen Methoden zu verknüpfen. Während durch die empfindlichsten Methoden sowohl in den zur Verwendung kommenden Chemikalien als in dem Untersuchungsobjekte selbst die kleinsten Spuren von Arsen aufgefunden würden, würde durch die Kombination mit weniger empfindlichen Methoden ein wesentlicher Beitrag zu Entscheidung der Frage erzielt werden, ob etwa aufgefundenes Arsen einen sozusagen giftigen oder nicht giftigen Bestandteil des Untersuchungsobjektes ausmache. Darum habe jede empfindliche Arsenrk. die praktische Bedeutung, dafs sie durch den Vergleich eine annähernde Arsenbestimmung gestattet.

Da bei der Methode von FRESENIUS und BABO das Arsen bereits in greifbarer Form vorliegen mufs, darum dem MARSH'schen Verfahren bisher allein eine Empfindlichkeit zuzuschreiben war — denn die Isolierung des metallischen Arsens bei der forensisch-chemischen Analyse ist das Hauptziel, wie man wohl allgemein die Isolierung des metallischen Komponenten eines unorganischen Giftes anstrebt —, so konnte wegen der Mängel des MARSH'schen Apparates eine Verbesserung dieses Apparates versucht werden. Orig.-Ref.

J. Klein, Darmstadt, *Über den Nachweis des Antimons*. In Anbetracht der geringen Auswahl unter den Antimonrkk. ist es auffallend, dafs man für den forensischen Nachweis des Antimons noch nicht die sonst übliche Rk. mit Jodkalium zu Hilfe nahm. Da in der forensisch-chemischen Analyse die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn nach dem Schmelzverfahren von MEYER meist getrennt werden, so liegt bei Anwendung dieses Verfahren das Antimon schon direkt in für die Jodkaliumrk. günstiger Form vor. Nur mufs man nach dem Auslaugen der Schmelze den Rückstand von antimonsaurem Natrium mit Schwefelsäure zuerst erhitzen, bis sich Schwefelsäuredämpfe verflüssigen. Denn beim Auslaugen der Schmelze bleiben neben antimonsaurem Natrium noch Diphenylaminschwefelsäure blaufärbende Substanzen zurück, welche zu Täuschungen Veranlassung geben könnten. Nach dem Erhitzen des Auslaugerückstandes mit Schwefelsäure läfst man erkalten, giefst dann in W. und prüft mit Diphenylamin; tritt keine Blaufärbung ein, dann nimmt man das Ungelöste mit Weinsäure auf und prüft die weinsaure Lsg. mit Jodkalium und Stärke. Zu gleicher Zeit macht man mit derselben Menge Jodkalium, Schwefelsäure, W. und Stärke die Gegenprobe.

Die Empfindlichkeit ist 1 Teil Antimon in 633 000 Teilen Lsg. Orig.-Ref.

Abteilung für Mineralogie und Geologie.

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

Ph. Platz, Karlsruhe, *Über Gletscherspuren im Schwarzwalde*. Schon AGASSIZ hatte die Vermutung vom Vorhandensein alter Gletscherablagerungen in dem Schwarzwalde ausgesprochen. Nachdem Redner die glacialen Erscheinungen des Schwarzwaldes seit Jahren eingehenden Studien unterzogen hatte, gelangte derselbe zu folgenden

Ergebnissen: Die glacialen Ablagerungen des Schwarzwaldes sind bei weitem von jenen der Alpen verschieden, hier stellen diese steile Schutthügel, die sich vorwiegend aus eckigen Fragmenten zusammensetzen, dar, im Schwarzwalde dagegen sind sie flach ausgebreitet und zeigen wohl abgerundete Gesteinsfragmente. Die Glacialablagerungen der Vogesen stehen mehr in der Mitte zwischen beiden Typen, nähern sich jedoch mehr der alpinen Ausbildung. Das Höllthal von Hinterzarten über den Titisee nach dem Feldberge zu bietet insbesondere die Schwarzwälder glacialen Bidungen in guter Entwickelung dar: regellose Haufwerke von grofsen und kleinen Geschieben zum Teil mit schöner Schrammung bilden mehr oder minder deutlich markierte Hügel. Die am weitesten thalabwärts gelegenen Geröllehaufen nehmen zuweilen eine geschichtete Struktur an und gehen in Flufsschotter über.

In der sich daranschliefsenden Debatte wurde von Geh. R. KNOP (Karlsruhe) hervorgehoben, dafs man äufserst vorsichtig in der Deutung derartiger Ablagerungen als glacialer Bildungen vorgehen müsse, und es doch höchst eigentümlich sei, dafs unsere rezenten Gletscher ganz andere Moränen an ihrem Ende ablagerten, als die Schwarzwaldgletscher erzeugt hätten. SAUER stimmt mit der Deutung dieser Bildungen als Moränenschutt überein, glaubt, dafs die Unterschiede in der Ausbildung der Moräne auf der verschiedenen Neigung des Untergrundes beruhe, und dafs, wie bei dem nordeuropäischen Inlandeise der Diluvialzeit, bei geringer Bodenneigung die Ausbildung einer mächtigen Grundmoräne mit lediglich gerundeten Fragmenten gefördert würde. Die Schwarzwälder Ablagerungen müsse man als ihres ehemaligen thonigen Zwischenmittels durch glaciale Schmelzwässer beraubte Grundmoränen diluvialen Alters ansehen.

V. Goldschmid, Heidelberg, spricht über eine von ihm ausgedachte *Methode, die Silikatformeln übersichtlich zu gruppieren*, durch sehr kurze Symbole auszudrücken und dadurch Beziehungen der verschiedenen Silikate und Silikatgruppen zu einander deutlicher hervortreten zu lassen. Diese Unters. findet sich in dem neusten Hefte der Zeitschrift für Krystallographie abgedruckt.

A. Volger, Frankfurt a. M., spricht über die von ihm schon früher, bisher jedoch ohne Erfolg, aufgestellte *Theorie von der Entstehung der Grundwässer* im Erdboden durch Kondensation des als Gas im Boden enthaltenen Wassers.

Wenn die VOLGER'sche Theorie richtig wäre, so müfste man, wie OCHSENIUS in der Debatte hervorhebt, auch z. B. in der Wüste Atakama in den zahlreichen bergbaulichen Aufschlüssen W. erwarten dürfen. Hier fehlt aber mit den oberflächlich niedergehenden Meteorwässern auch das Grundwasser.

Halle (Firma FUESS) demonstriert einen verbesserten *Axenwinkelapparat*.

Brünée (VOIGT u. HOCHGESANG) einen *Erwärmungsapparat für Beobachtungen am Mikroskop* bei höheren Temperaturen.

Wülfing erläutert eine von ihm erdachte sinnreiche *Doppelschiebervorrichtung am unteren Nikol*, welche es ermöglicht, sehr schnell und bequem vom parallelen zum konvergenten polarisierten Lichte überzugehen, ohne das Objekt auf dem Tische entfernen zu müssen; ferner macht derselbe Mitteilung über einen Apparat zum orientierten Anschleifen von Krystallen. Ohne Abbildung und eingehendste Beschreibung ist der zwar etwas komplizierte, jedoch sehr gut funktionierende Apparat nicht verständlich. SAUER.

Abteilung für Physik und Chemie.

Gemeinschaftliche Sitzung vom 21. Sept. 1889.

Emil Fischer, Würzburg, *Über das optische Drehungsvermögen der Zuckerarten.* Glykose von der Zus. $CHO.(CHOH)_4.CH_2OH$ geht durch Phenylhydrazin in das Osazon, $CHN_2HC_6H_5.CN_2HC_6H_5.(CHOH)_2.CH_2OH$, über, aus welchem durch Salzsäure $CHO.CO.(CHOH)_2.CH_2OH$ hervorgeht. Trotz des Wegfalles der Asymmetrie eines C-Atomes bleibt die Substanz optisch aktiv. Arabinose mit 5 C-Atomen wird bei gleicher Behandlung inaktiv. Aus Mannosecarbonsäure entsteht durch Reduktion eine entgegengesetzt drehende Mannose, welche sich mit ihren optischen Isomeren zu einem inaktiven, mit Akrose identischen Körper vereinigt.

Der Vortragende gelangt nach seinen Unterss. zu dem Schlusse, daſs wahrscheinlich nur ein kleiner Teil der von VANT' HOFF in seiner Theorie für möglich erkannten Zuckerarten in der Natur thatsächlich vorkomme. Die hierdurch bewirkte gröſsere Einfachheit erleichtert die Forschung auf diesem Gebiete wesentlich. NERNST.

Walther Nernst, Leipzig, *Über den Vorgang der Auflösung von Metallen u. Salzen.* Nach der VANT' HOFF'schen Theorie gelangen die Moleküle jeden Körpers, der sich in irgend einem Lösungsmittel löst, unter einen bestimmten Druck; man muſs daher jedem Körper eine gewisse Expansivkraft zuschreiben, mittels welcher seine Moleküle in die Lsg. hineingetrieben werden und deren Analogie mit der Dampftension in die Augen springt. Der Vortragende bezeichnet dieselbe als „Lösungstension". Diese einfache Konsequenz der VAN'T HOFF'schen Theorie erlaubt, alle die bisher für die Verdampfung, resp. Dissociation fester oder flüssiger Körper ermittelten Gesetzmäſsigkeiten unmittelbar auf den Vorgang der Auflösung anzuwenden.

Besonderes Interesse haben die Fälle, bei denen der Körper als Ion in Lsg. geht; dies findet bei der Auflösung eines Metalles durch den galvanischen Strom, sowie bei der Auflösung der Salze in W. statt. In letzterem Falle entstehen immer mindestens zwei verschiedene Ionen, die einander elektrisch äquivalent sind; es ist dieser Fall somit in Parallele mit der Sublimation des Salmiakdampfes zu setzen, der die beiden gasförmigen Zersetzungsprodd. HCl und NH_3 in äquivalenter Menge liefert. Hierfür ist nun von HORSTMANN theoretisch und experimentell die Gesetzmäſsigkeit abgeleitet worden, daſs die Dissociation zurückgeht, d. h. Salmiak ausfällt, sobald man entweder HCl oder NH_3 in einen geschlossenen Raum hineinpumpt, in welchem sich obiger Körper mit seinen Zersetzungsprodd. ins Gleichgewicht gesetzt hat. Für den Vorgang der Auflösung eines Salzes muſs man analog schlieſsen, daſs die Löslichkeit eines Salzes abnimmt, sobald man ein zweites Salz mit einem gemeinschaftlichen Ion der Lsg. beimischt. Selbstverständlich bezieht sich diese Folgerung der Theorie nur auf genügend dissociierte Salze und auf Lsgg. nicht zu groſser Konz., für welche die Gasgesetze gültig sind. Thatsächlich beobachtete der Vortragende denn auch, daſs aus einer gesättigten Lsg. von Kaliumchlorat festes Salz ausfiel, als z. B. entweder KCl oder $NaClO_3$ der Lsg. zugesetzt wurde, und ähnlich in anderen Fällen. Die Theorie wurde an der Beeinflussung der Löslichkeit von Silberacetat durch $AgNO_3$ oder CH_3COONa quantitativ geprüft; es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und aus der Theorie berechneten Zahlen. NERNST.

Ludwig Boltzmann, Graz, *Über das Verhältnis der Gröſse der Moleküle zu dem von den Valenzen eingenommenen Raume.* Auf der kinetischen Gastheorie fuſsende Betrachtungen machen es wahrscheinlich, daſs die Verb. der einzelnen Atome untereinander innerhalb des Moleküls keine absolut starre ist; vielmehr behält das

Atom, wenn es in den von den Valenzen des zweiten eingenommenen Raum, d. in den Bezirk, innerhalb dessen die chemischen Valenzkräfte thätig sind, gelan noch eine gewisse Freiheit der Bewegung, die wohl vornehmlich aus Rotationen den Schwerpunkt besteht. Aus der von dem Vortragenden früher entwickelten H pothese über die Dissociationserscheinungen bei Gasen ergiebt sich nun, daſs chemischen Kräfte wirksam sind in Abständen, die beim Stickstoffdioxyd nur $^1/_{1}$ beim J_2 nur ein $^1/_{500\,000}$ des Abstandes der beiden Gruppen NO_2, resp. J betrag Um diese Rechnungen auszudehnen, wäre eine gröſsere Anzahl von Messungen Dissociationserscheinungen bei Gasen erwünscht, wenn möglich mit gleichzeitig Messungen ihrer spezifischen Wärme. NERNST.

Svante Arrhenius, *Über die Stärke der Säuren.* Diese Frage ist von Os WALD zuerst mittels Untersuchung verschiedener Rkk. der Säuren, sowie ih physikalischen Eigenschaften in Angriff genommen. So bestimmte er die Zeiten, denen durch verschiedene Säuren genau die Hälfte des in Lsg. befindlichen Rohr zuckers invertiert wurde; war die bei Ggw. von HCl gleich 1, so betrug die e sprechende Zeit für Essigsäure z. B. 280; es wirkte hierbei letztere Säure also 280 schwächer als Salzsäure. Eine andere Art, das Problem anzugreifen, bestand dar daſs man durch Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Lsg. (Wärm tönung, spezif. Gewicht, Lichtbrechung) ermittelte, wie sich eine Base teilte, we zwei Säuren, z. B. die obigen, um sie konkurrierten. Es stellte sich heraus, daſs Salzsäure 300 mal soviel von der Base mit Beschlag belegte als die Essigsäu Ferner untersuchte OSTWALD verschiedene Rkk., wie die Zersetzung von Methylacet oder von Acetamid durch die einzelnen Säuren. Die Resultate dieser Bestimmung waren eine Anzahl Tabellen, in denen zwar die Reihenfolge der in sehr groſs Anzahl untersuchten Säuren nach ihrer Stärke die gleiche war, die Absolutwerte ab sehr variierten. So ergab sich nach der Acetamidmethode die Stärke der Salzsä 5000 mal so groſs wie die der Essigsäure.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation giebt nun ein bestimmtes Maſs f die Stärke der Säuren, nämlich ihren *Dissociationsgrad*, welcher die Anzahl der b einer bestimmten Konzentration aktiven H-Atome mifst. Dies ist zweifellos die einz rationale Methode, die Stärke einer Säure zu definieren, weil eben die charakteristis Eigentümlichkeit der Säuren ihr Wasserstoffion ist, und eine Säure ihre spezifisch Wirkung um so stärker ausüben muſs, je mehr sie davon besitzt, d. h. je mehr s dissociiert ist.

Hiernach ist die einfachste Messungsmethode der Stärke einer Säure durch E mittelung ihres elektrischen Leitungsvermögens gegeben; ebenso lassen die Gefrie oder Dampfspannungserniedrigungen den Dissociationsgrad bequem ermitteln. Ab auch die von OSTWALD angewendeten Methoden führen teils direkt zum Ziele, wi die Inversion des Rohrzuckers, Teilungsverhältnisse der Basen; teils lieſsen sie si bei Berücksichtigung auftretender Komplikationen, wie es bei den chemischen Methode möglich erscheint, auf Umwegen benutzen. In jedem Falle muſs man, wie die Theori einfach ergiebt, aus letzteren wenigstens die Reihenfolge der Säuren erhalten, was j auch OSTWALD experimentell fand.

Von den Thermochemikern ist wiederholt die Neutralisationswärme bei Zusammengieſsen der Säuren mit einer Basis als Maſs ihrer Stärke vorgeschlage worden. Nachdem es dem Vortragenden aber kürzlich gelungen ist, aus seiner Dissociationstheorie dieselbe zu berechnen, und den Vorgang der Neutralisation klar zulegen, muſs man diese Definition als unzweckmäſsig aufgeben. Thatsächlich erhält man denn auch nach der thermochemischen Methode die verschiedenen Säuren in einer ganz anderen Reihenfolge, als wie die übrigen Methoden übereinstimmend ergeben. (22/9.) NERNST.

Wilhelm Ostwald, Leipzig, *Einfache Herleitung einiger Sätze der mechanischen Wärmetheorie.* Vortragender zeigt, wie man ohne Anwendung der Differentialrechnung die bekannten Sätze der mechanischen Wärmetheorie, welche die Beziehungen zwischen Dampfspannung und Verdampfungswärme, zwischen elektromotorischer Kraft und Wärmetönung umkehrbarer galvanischer Elemente etc. betreffen, auf elementarem Wege herleiten kann. Die Methode hat Vortragender in seinem soeben erschienenen „Grundriſs der allgemeinen Chemie" zur Anwendung gebracht. NERNST.

Ernst Beckmann, Leipzig, *Über die Bestimmung der Molekulargewichte aus Siedepunktserhöhungen.* Vortragender demonstriert den von ihm bereits kürzlich (**89**. II. 278) angekündigten Apparat, dessen nähere Beschreibung ohne Zeichnung nicht verständlich ist u. daher auf das Erscheinen seiner diesbezüglichen Abhdlg. verschoben werden muſs. Die Brauchbarkeit der Methode ist an vielen Lösungsmitteln und gel. Körpern erprobt. Von besonderem Interesse ist die Mitteilung des Vortragenden, daſs Schwefel in Schwefelkohlenstoff auch bei sehr geringen Konzentrationen dem Molekulargewicht S_8 —S_8 entsprechende Werte lieferte. NERNST.

Organische Chemie.

J. Mai, *Über Kohlensäureabspaltung mit Hilfe von Natriumalkoholat.* Verss., nach:

$$R.COONa + R_1ONa = RR_1 + Na_2CO_3$$

Verbb. mit höherem C-Gehalt darzustellen, führten nur zur Abspaltung von CO_2 wie dies bei den Anfangsgliedern der Fettsäurereihe durch Natronkalk geschieht, der bei höheren Gliedern wesentlich Ketonbildung verursacht. Geprüft wurde die Rk. bei den Bariumsalzen der Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Benzoësäure, ferner Erukasäure und Elaidinsäure. Letztere werden also bei dieser Rk. nicht gespalten.

In gleicher Weise kann man aus zweibasischen Säuren ein Carboxyl abspalten und *einbasische Säuren* erhalten, so aus Sebacinsäure Nonylsäure, aus Bernsteinsäure Propionsäure. Zur Darst. der KW-stoffe destilliert man das Gemenge im Vakuum, zur Darst. der einbasischen Säuren erhitzt man im $ZnCl_2$-Bade auf 300°.

Heneïcosen, $C_{21}H_{42}$, aus Erukasäure K_{11}. 201—202° (i. D. bis 110°) D^{15}. 0,8048, D^{20}. 0,8015, D^{25}. 0,7981. (B. **22**. 2133—37. 23/9. [14/8.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

H. v. Pechmann, *Über die Reduktion des Diacetyls.* (*Vorl. Mittl.*) Durch H_2SO_4 und Zn (**88**. 94. 783) entsteht neben dem (**88**. 783) beschriebenen Pinakon auch ein Benzoïn. Vf. bezeichnet die Verb. als *Dimethylketol* u. will als *Ketole* alle Verbb. bezeichnet wissen, welche gleichzeitig Ketone und Alkohole sind. Je nachdem beide Substituenten benachbart oder getrennt, hat man 1,2; 1,3 etc. Ketole, gerade wie bei den Diketonen. Für *Methylketol (α-Methylindol)* käme im Einverständnis mit v. BAEYER die Bezeichnung Ketol in Wegfall.

Dimethylketol, $CH_3.CO.CHOH.CH_3$, fl., K. 141—142° unter Luftabschluſs. l. in W., entsteht beim Kochen von Diacetyl mit Zn und H_2SO_4 ausschlieſslich. (B. **22**. 2214. 23/9. [12/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

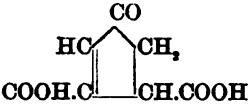
Nikolaus Spiridonoff, *Zur Geschichte der durch Oxydation der Ölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Dioxystearinsäure.* (Jpr. **40**. 243—51. 20/8. Kasan. AL. SAYTZEFF's Lab. — C. **88**. 573.) WACHTER.

Rudolph Fittig und **Gordon Parker**, *Über die Kondensation von Ketonsäuren mit zweibasischen Säuren.* Daſs β-Ketonsäuren sich mit zweibasischen unter Austritt von 2 Mol. W. vereinigen, ist unlängst (**89**. I. 375) nachgewiesen. Von α-Ketonsäuren

wurde bis jetzt Brenztraubensäure untersucht, dieselbe liefert mit bernsteinsaurem Natron u. Acetanhydrid wahrscheinlich nach:

$$C_3H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_7H_6O_5 + 2H_2O$$

zunächst die Säure $C_7H_6O_5$, die sofort unter CO_2 Abspalt. in $C_6H_6O_2$ übergeht. Diese Säure, Tafeln aus h. W., F. 94°, hält Vf. für das nächst niedere homologe der Uvitinsäure (Pyrotritarsäure), leitet sie nach seinen bekannten Anschauungen (**89**. I. 32[illegible] von einem fünfgliederigen Ring ab und giebt der Säure $C_7H_6O_5$ die Formel:



Die (**89**. I. 377) beschriebene *Phenylweinsäure* entsteht auch aus Paal's Acetonylbenzoylessigester. (B. **22**. 2104—6. 23/9. [22/7.] Straßburg Univ.-Lab.) Wagner.

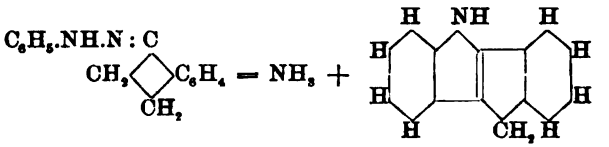
Emil Fischer, *Reduktion von Säuren der Zuckergruppe* (vgl. S. 672). Glykonsäure wird in kalter wss. Lsg. durch Na-Amalgam leicht reduziert, wahrscheinlich zu Dextrose; ebenso wird *Mannonsäure* — eine neue Säure aus Mannose durch Brom — leicht wieder reduziert. Gleichartig verhalten sich Arabinose-, Mannose- u. Rhamnosecarbonsäure, ferner die mehrbasischen Säuren, z. B. Zuckersäure. Nicht reduziert werden Glycerinsäure, Weinsäure u. Äpfelsäure, Reduzierbarkeit u. Laktonbildung scheinen in Zusammenhang zu stehen. Diese Eigenschaft erklärt die Bild. von Mannit aus dem Doppellakton der Metazuckersäure (Kiliani **87**. 1456). Das Saccharin (Scheibler, B. **16**. 3011) wird wahrscheinlich zu Rhamnose reduziert. Zweckmäßig wird bei der Reduktion die Lsg. mit H_2SO_4 thunlichst neutral gehalten. (B. **22**. 2204—5. 23/9. [8/8.] Würzburg Univ.-Lab.) Wagner.

W. Lash Miller, *Über freie Dioxyweinsäure*. Die bisher nur in Lsg. oder in Salzen bekannte Säure $COOH.C(OH)_2.C(OH)_2.COOH$, sll. in W., F. 98° unter Zers., wurde durch Zers. des unter trocknem Ä. befindlichen Na-Salzes mit trockner HCl-Gas unter Vermeidung eines Überschusses an dieser und Verdunstung der Lsg. über H_2SO_4 erhalten. (B. **22**. 2015—16. 23/9. [25/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) Wagner.

S. Gabriel und **J. Hausmann**, *Einwirkung des o-Cyanbenzylchlorids auf Natracetessigester*. Die Verss., ebenso die im folgenden Referat beschriebenen, sollten zur *Hydroximmi-o-carbonsäure* führen. Das Ziel wurde nicht erreicht, da der zunächst entstehende *o-Cyanbenzylessigester (o-Cyanhydroximmtsäureester)*, $C_6H_4<^{CN}_{CH_2.CH_2.COOC_2H_5}$, beim Verseifen in *α-Hydrindon*, $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH_2$, überging.

o-Cyanhydroximmtsäureester, $C_{12}H_{13}NO_3$, Nadeln oder Tafeln aus Holzgeist, F. 98—99°, in den üblichen Lösungsmitteln ll., l. auch in konz. k. HCl, durch W. wieder fällbar. Beim Stehen oder Erwärmen der salzsauren Lsg. bildet sich *α-Hydrindon*, $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH_2$, rhomboëdrische Tafeln aus dem Schmelzfluß, F. 40°, K. 243—245°, ll., riecht eigentümlich phtalidartig und schmeckt bitter. Näheres im folgenden Referat. (B. **22**. 2017—19. 23/9. [13/5.] Berlin I. Univ.-Lab.) Wagner.

J. Hausmann, *Einwirkung von o-Cyanbenzylchlorid auf Natriummalonsäureester. Untersuchung des α-Hydrindons*. I. o-Cyanbenzylchlorid wirkt auf Natriummalonsäureester unter Bildung von *Di-o-cyanbenzylmalonsäureester*, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2$: $C:(COOC_2H_5)_2$, Prismen aus A., F. 86°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, sehr beständig, daneben entsteht durch konz. HCl trennbar o-Cyanhydrozimmtsäureester. II. *Hydrindon* bildet ein *Oxim*, C_9H_9NOH; Nadeln aus A., F. 146°, u. ein *Hydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2$, Prismen aus A., ll. in h. Lösungsmitteln. In HCl l. sich das Hydrazon nicht, beim Kochen damit wird NH_3 abgespalten, und es entsteht eine wahrscheinlich als *o-Benzylenindol* zu bezeichnende Verb.:



bildet rhombische Tafeln aus A., Nadeln aus Bzl., F. etwa 235°, wl. in h. A., Bzl. III. Konz. HCl bildet aus Hydrindon nach 3—4 Stunden bei 100° im Rohr n KW-stoff, $(C_9H_6)x$, gelbliche Nädelchen aus sd. Cumol oder Nitrobenzol, kl. in Eisessig, A., Ä., F. noch nicht bei 280°. Vf. glaubt, ihn als *Tri-o-benzylenbenzol* eichnen zu dürfen, und glaubt ihn analog dem Mesitylen aus Aceton entstanden. Sowohl mit HJ und rotem P, als bei der Destillation mit Zn-Staub wird der -stoff $(C_9H_6)x$ gebildet, im ersten Falle noch ein öliges Nebenprod. V. PCl_5 st eine wasserstoffärmere Verb. $C_9H_6Cl_2$, *α-Dichlorinden*, Säulen aus Methyl-hol, F. 29°, ll. in sd. Lösungsmitteln. Reduktion mit HJ gab sehr wenig Öl u. $H_6)x$. VI. Br bildet in sd. Chloroformlsg. *Dibromhydrindon*, $C_9H_6Br_2O$, Prismen A., F. 133—134°, ll. in erwärmten Lösungsmitteln. (B. **22**. 2019—26. 23/9. [13/5.] lin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eduard Buchner, *Ein Isomeres des Glyoxalins.* Die Verb. $C_3H_4N_2$, welche ch Erhitzen der Acetylendicarbondiazoessigsäure (**89**. I. 669, aus Diazoessigester Acetylendicarbonsäureäther und Verseifung) entsteht, ist dem Glyoxalin isomer, durch Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT ermittelt wurde. Vf. hält sie *Pyrazol*, $\begin{matrix}CH{=}N\\ CH{=}CH\end{matrix}>NH$, und will sie aus Diamid und Formylbrenztraubensäure-er synthetisch darstellen.

Die Base $C_3H_4N_2$, F. 69—70°, K. 184—185°, sll. in W. mit neutraler Rk., Pikrat e Nadeln, $C_3H_4N_2.HCl$, hygroskopische Prismen; $(C_3H_4N_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Prismen, in W., l. in A.; giebt mit $HgCl_2$ weifsen Nd., mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. H_3N_2Ag, wl. in sd. W., mit Br in wss. Lsg. ein Monobromid, F. 87—88°. Aus Ag-Salz bildet CH_3J bei 120° eine Methylverb. deren Chloroplatinat, $(C_4H_6N_2)_2$ $PtCl_6$, orangerote Prismen, F. 198° unter Zers., bildet. Auch Acetyl- und Benzoyl-rid wirken auf die Base, $KMnO_4$ mit Na_2CO_3 wird erst nach einer Viertelstunde irbt. (B. **22**. 2165—67. 23/9. [7/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WGR.

L. Knorr, *Notiz zur Darstellung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernstein-reester.* Zu der (**89**. I. 281) gegebenen Vorschrift bemerkt Vf., dafs Vermeidung es jeden Überschusses an NaOH notwendig ist, dafs aber dann die Reaktion 2—3 Stunden auf dem Wasserbade beendet werden kann. Es werden so bis 80% erhalten. Einfacher aber mit geringerer Ausbeute wird Acetonylaceton er-lten, wenn Diacetbernsteinsäureester mit 10—12 Teilen W. ca. 12 Stunden lang 150—170° erhitzt wird. Hierbei entsteht auch etwas Pyrotritarsäureester. (B. 2100—1. 23/9. [7/8.] Würzburg.) WAGNER.

L. Oelkers, *Notiz zu der Mitteilung über Oxaminsäure* (**89**. II. 318). Vf. teilt , dafs schon PECHMANN und WEHSARG (**88**. 1587) den F. der Oxaminsäure richtig 210° bestimmten. (B. **22**. 2385. 23/9. [15/7.].) WAGNER.

H. Dennstedt und **A. Lehne,** *Über die c-Methylpyrrole.* Die Trennung der den c-Methylpyrrole aus Tieröl ist B. **19**. 2199 beschrieben, Vff. prüften jetzt durch wandlung in c-Acetylverbb. und Kondensation dieser mit Benzaldehyd zu Methyl-ylcinnamylketonen, ob wirklich reine Verbb. vorlagen. Dabei hat sich herausge-llt, dafs das *α-Methylpyrrol*, K. 147—148°, rein war, dafs aber die *β*-Verb. noch ichtliche Mengen der *α*-Verb. enthielt. Es ist deshalb auch das daraus darge-llte *Dimethylindol* (**89**. I. 191) nicht als rein zu betrachten.

α-Methylpyrrylcinnamylketon, $(C_4H_2CH_3NH)CO.CH:CH.C_6H_5$, schwefelgelbe Nadeln aus heifsem A., F. 193°. (B. **22**. 1918—20. 23/9. [24/7.] Berlin. Technol. Inst.) WAGNER.

M. Dennstedt, *Über die c-Dimethylpyrrole.* Die **89**. I. 191 beschriebene Kondensation von Pyrrolen zu polymeren und deren Verwandlung in Indolabkömmlinge läfst vermuten, dafs in dem Pyrrol das α und β oder α' und β Wasserstoffatome nicht substituiert sind. Dann müfsten *α-β-Dimethylpyrrol* zwar eine polymere Verb., aber kein Indol liefern, der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Aus *Dimethylpyrrol aus Dippel'schem Öl* wurde Tetramethylindol gewonnen, dasselbe mufs also vielleicht neben der *α-α'*-Verb. (s. u.), jedenfalls die *α-β*-Verb. enthalten.

α-β-Dimethylpyrrylcinnamylketon, $(C_4NH.CH_3^{\alpha}.CH_3^{\beta}.NH)CO^{\alpha}.CH:CH.C_6H_5$, gelbe Blättchen aus A., F. 188°; Tetramethylindol, $C_{12}H_{15}N$, Öl, K. 285° unter teilw. Zers., mit CH_3J entsteht Dihydrochinolin. (B. **22**. 1920—24. 23/9. [24/7.] Berlin. Technol. Inst.) WAGNER.

M. Dennstedt, *Über die im Dippel'schen Öle enthaltenen c-Dimethylpyrrole* (vgl. vor. Ref.). Die Existenz von *α-β-Dimethylpyrrol* im Tieröl wird noch durch den Umstand wahrscheinlich, dafs dieses Dimethylpyrrol nur eine Mono-c-acetylverb. liefert, u. anscheinend eine Acetylgruppe nur in β-Stelle eintritt. Diese Acetylverb. wurde in Dimethylpyrrylcinnamylketon, $C_{15}H_{15}NO$, übergeführt, gelbe Blättchen oder Nadeln aus sd. A., F. 166°. *α-α'* oder *α-β Dimethylpyrrol* aus dem Tieröl zu isolieren, gelang nicht, in der Fraktion 171—172° scheint ein *Trimethylpyrrol* ($\alpha\alpha'\beta$) vorhanden zu sein, dessen Cinnamylketon, $C_{16}H_{17}NO$, hellgelbe Blättchen, F. 142°, rhombisch, 0,7655:1:?, jedenfalls vom c-Isopropylcinnamylpyrrol (**88**. 1407) verschieden ist. (B. **22**. 1924—28. 23/9. [24/7.] Berlin Technol. Inst.) WAGNER.

Emil Fischer und **Jacob Meyer**, *Oxydation der Maltose.* Wie aus Milchzucker Laktobionsäure entsteht (**89**. I. 419), so aus *Maltose, Maltobionsäure.* Diese geht beim Erhitzen mit 5 Tln. 5%iger H_2SO_4 auf dem Wasserbade in Dextrose und Glukonsäure über:

$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7.$$

Demnach enthält Maltose wie Milchzucker eine Aldehydgruppe, und auch für sie wird die Formel $CH_2OH.[CH.OH]_4.CH\begin{matrix}OCH_2\\OCH\end{matrix}-[CH.OH]_2-CHO$ (**88**. 1305) die wahrscheinlichste. Die Darst. der Maltobionsäure entspricht der der Laktobionsäure, die Säure ist ein Sirup und der Laktobionsäure sehr ähnlich. (B. **22**. 1941—43. 23/9. [12/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Siegfried Litthauer, *Über die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd.* Phosphoniumjodid bildet aus Benzylalkohol Tetrabenzylphosphoniumjodid, $P(C_7H_7)_4J$ (LEDERMANN **88**. 924), dieselbe Verb. wurde aus Benzaldehyd erwartet, dessen vorherige Reduktion zu Benzylalkohol angenommen wurde. Die Prodd. sind aber *Mono-, Dibenzylphosphinsäure* und *Tribenzylphosphinoxyd. Monobenzylphosphinsäure*, $P(C_7H_7)O(OH)_2$. Prismen aus Eisessig, F. 166°, l. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf.; *Mononitrobenzylphosphinsäure*, $PC_7H_8NO_5$, gelbe Nadeln aus h. konz. NHO_3; *Dibenzylphosphinsäure*, $P(C_7H_7)_2OOH$. Schuppen aus h. A., F. 191°, unl. in W., wl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg., l. in h. HNO_3, $P(C_7H_7)_2OOK$, l. in A., $P(C_7H_7)_2OOCH_3$. Prismen aus h. Lg., F. 75°; *Dinitrodibenzylphosphinsäure*, $PC_{14}H_{13}N_2O_6$, gelbliche Würfel aus sd. Eisessig, F. 290—212°; *Tribenzylphosphinoxyd* $P(C_7H_7)O$. Nadeln aus A., F. 213°, unl. in W., l. in Ä., Chlf., Bzl., ist schon von FLEISSNER dargestellt (B. **13**. 1664). (B. **22**. 2144—48. 23/9. [15/8.] Berlin I. Univ.-Labor.) WAGNER.

Ernst Brandis, *Über Kondensationen mit dem α-Naphtalinaldehyd.* In bekannter Weise wurden aus α-Naphtalinaldehyd (**88**. 331) eine Reihe von Verbb. erhalten, die

Rkk. verlaufen durchweg langsamer als beim Benzaldehyd, manche typische Rkk. versagten überhaupt, so mit NH_3 und die Benzoinkondensation.

α-Naphtobenzylidenanilin, $C_{10}H_7CH:NC_6H_5$, blafsgelbe Nadeln aus A., F. 71°; *α-Naphtobenzyliden-o-toluidin*, $C_{10}H_7.CH:NC_6H_4.CH_3$. Blätter aus A., F. 59°; *α-Naphtobenzyliden-p-toluidin*, $C_{10}H_7.CH:N.C_6H_4CH_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 93°; *α-Naphtobenzyliden-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7.CH:N.C_{10}H_7$. Prismen aus h. A., F. 117°; *α-Naphtobenzaldoxim*, $C_{10}H_7.CH:NOH$. Nädelchen aus A., F. 98°, wl. in W.; *α-Naphtylglykolsäurenitril*, $C_{10}H_7.CH<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$, Öl, unl. in W., ll. in A. u. Ä.; *α-Naphtylglykolsäure*, $C_{10}H_7.CH<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$. Nädelchen, F. 80—81°; *α-Naphtoxzimmtsäure*, $C_{10}H_7.CH:CH.COOH$. Nädelchen aus A., 1 Tl. l. sich in 7000 Tln. W., neben ihr scheint eine isomere zu entstehen; *α-Naphtyl-β-propionsäure*, $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.COOH$. Nädelchen aus A., F. 148°, zll. in sd. W.; *Dibrom-α-naphtoximmtsäure*, $C_{10}H_7.CHBr.CHBr.COOH$. Blättchen aus Chlf., F. 189° unter Zers.; *α-Naphtyl-β-brompropionsäure*, $C_{10}H_7.CHBr.CH_2.COOH$. Nadeln aus Chlf., F. 216°; *α-Naphtalinstyrol*, $C_{10}H_7.CH:CH_2$, Öl; *α-Naphtalinstyroldibromid*, $C_{10}H_7.CHBr.CBrH_2$, Täfelchen aus Chlf., F. 168°, wl. in A. (B. **22**. 2148—58. 23/9. [5/8.] München. Lab. der Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

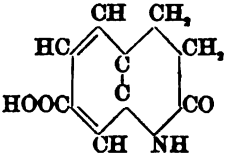
A. Delisle, *Über die Reduktion des o-Sulfobenzoësäurechlorids* (vgl. **89**. I. 423). Vf. hat o-Toluolsulfamid in das Chlorid; verwandelt dies mit Zn und H_2SO_4 reduziert und die Säure $C_6H_4<\begin{matrix}(SH)^1\\(COOH)^2\end{matrix}$ erhalten, deren Ag-Salz analysiert wurde. (B. **22**. 2205—6. 23/9. [10/8.] Karlsruhe.) WAGNER.

M. Fileti und **F. Crosa**, *Über die o-Brom-p-toluylsäure und die Chlornitro-p-toluylsäure*. Die von CLAUS und KUNATH (**89**. II. 129) beschriebene o-Brom-p-toluylsäure wurde von Vff. schon im vergangenen Jahre (**89**. I. 14) durch Zers. der Diazoamidobromtoluylsäure mit A. erhalten. Dieselbe schm. bei 140—14°1. Vff. hatten damals auch bemerkt, dafs die von KELBE und KOSCHNITZKY durch Oxydation eines Bromcymols erhaltene Substanz nichts anderes als unreine m-Brom-p-toluylsäure (F. 203—204°), oder Bromnitrotoluylsäure (F. 190—200°) sein könnte, je nach der Struktur des Bromcymols, welches dieselben verarbeiteten. Der F. der Chlornitrotoluylsäure (CLAUS und DAVIDSON, **89**. II. 180) wurde von Vff. zu 180 bis 181° angegeben, was in dem Referate durch einen Druckfehler in 180—190° verändert worden war. In dem Bariumsalze hatten Vff. 10,01 und 10,16 H_2O, und 21,33 und 21,48 Ba gefunden, welche Zahlen in der That $3^1/_2$ H_2O geben. (Jpr. **40**. 256. 20/8. [10/7.] Turin.) WACHTER.

Oskar Widman, *Über die Konstitution der Cumenylpropionsäure* Vf. hat (B. **19**. 2769) nachgewiesen, dafs Cumenylpropionsäure, F. 75°, ein normales Propyl enthält, dafs also bei der Hydrierung der Cumenylakrylsäure Umlagerung stattfindet. Verss., eine Isopropyl enthaltende Isomere darzustellen, wurden nach 3 Methoden ausgeführt, nämlich: 1. Darst. von Cumenylmalonsäure aus Cuminol- und Malonsäure, Abspalt. eines Carboxyles; 2. Darst. von Cumylmalonsäureester etc. aus Cumylchlorid. 3. Durch Vermittelung des Cumylacetessigesters. In allen 3 Fällen wurde Cumenylpropionsäure, F. 75°, gebildet. Dafs auch hier Umlagerung eintritt, ist nicht anzunehmen, der Widerspruch bleibt aufzuklären.

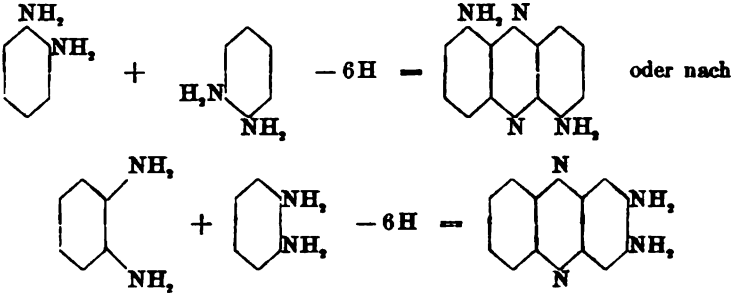
Cuminalmalonsäure, $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:C(COOH)_2 + H_2O$, Prismen aus w. W., F. 89—90°, kann mit dem W. aus Bzl. umkrystallisiert werden, die wasserfreie Säure hat F. 137°, sll. in A., Methylalkohol, Eisessig; *Cumylmalonsäure*, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH(COOH)_2$, rhombische Tafeln oder Schuppen, F. 165°, wl. in k. W., sl. in w. W., sll. in A., unl. in sd. Bzl.; *Cumylmalonsäureester*, $C_{17}H_{24}O_4$, Öl; *Cumylacetessigester*, $C_{16}H_{22}O_3$, Öl; *Cumylaceton*, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, fl., K_{758}. 260—265°, das Oxim, $C_{13}H_{19}NO$, Prismen aus Lg., hat F. 56—57°. (B. **22**. 2266—71. 23/9. [13/8.].) WAGNER.

Oskar Widman, *Über die p-Hydroximmtcarbonsäure und einige Derivate derselben.* Bei Oxydation von Cumenylpropionsäure mit verd. HNO_3 (1 Tl. D. 1,2 und 2 Tl. W.) wird das Propyl in Carboxyl verwandelt und p-Hydroximmtcarbonsäure gebildet. *p-Hydroximmtcarbonsäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{CH_2.CH_2.COOH}$, F. 277—278° unter starkem Sublimieren, l. in sd. W. oder sd. A.; *m-Nitro-p-hydroximmtcarbonsäure*, $C_6H_3(CH_2.CH_2.COOH)^1(COOH)^4(NO_2)^3$, entsteht beim Eintragen der vorigen in noch warme Mischung von 10 Tln. rauch. HNO_3 u. 20 Tln. H_2SO_4, F. 191—192°, all. in k. Methylalkohol, ll. in A., sd. W. oder 50% Essigsäure, unl. in Bzl., geht bei der Reduktion mit $FeSO_4$ in ammoniakal. Lsg. Bl., in *Hydrocarbostyrilbenzcarbonsäure:*

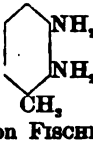


über, Blätter, F. über 280°, unl. in sd. Bzl., swl. in sd. A. und sd. Methylalkohol und h. Wasser; *p-Hydroximmtcarbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{11}NO_3$, aus alkoholischer Lsg. mit HCl, gelbe, vierseitige Tafeln aus sd. A., F. 191 bis 192°, wl. in sd. A. (B. **22**. 2272—74. 23/9. [13/8.].) WAGNER.

Fr. Kehrmann, *Zur Kenntnis der Oxydation von aromatischen Orthodiaminen.* FISCHER und HEPP haben (**89**. I. 427) o-Phenylendiamin zu einem Phenazinderivat oxydiert, das nach:



entstanden sein kann, die Vff. bevorzugen, wie dort nicht erwähnt, die erste Formel. KEHRMANN hat nun *Diamido-p-toluylsäure*:



in gleicher Weise, zu einem Phenazinabkömmling oxydiert, für diesen Vorgang ist natürlich nur das zweite Schema anwendbar, die entstehende *Diamidotolazindicarbonsäure* muſs beide Amidogruppen im gleichen Kerne enthalten. Hiermit ist wahrscheinlich gemacht, aber freilich nicht bewiesen, daſs dies auch beim Diamidophenazin von FISCHER und HEPP der Fall ist. (B. **22**. 1983—85. 23/9. [1/8.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. Gabriel, *Zur Kenntnis des Bromäthylamins.* (IV. Mitt. III. s. **89**. I. 836). Bromalkylierte Harnstoffe gehen leicht in Bromhydrate von Alkylenpseudoharnstoffen über (B. **16**. 1924), z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ \dot{C}H_2.NH.CO.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.O\\ \dot{C}H_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH_2.HBr.$$

Analoges ließs sich von Verbb. des Typus $CH_2Br.CH_2.NH.CO.R$ erwarten. Durch Einw. von Bromäthylamin auf Säureanhydride werden solche Bromalkylamide erhalten, das Bromäthylbenzamid lagerte sich aber gar nicht, das Bromäthylacetamid nur teilweise in eine Oxazolinbase um. *β-Bromäthylbenzamid*, $CH_2Br.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, Krystalle aus Bzl. oder Essigester, geht durch Erhitzen mit W. in *Oxäthyl-*

benzamidbromhydrat, $CH_3OH.CH_2.NH.CO.C_6H_5.HBr$, Tafeln aus sd. A., F. 142 bis 143°, über. Oxyäthylbenzamidchloroplatinat, $(C_9H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, wl. gelbe Nadeln, Pikrat, F. 195°. Pikrat des *μ-Methyloxazolins*, $\begin{matrix}CH_2.O\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Bl., F. 147—149° (zuweilen 157—159°), durch heifses W. geht es in das Pikrat des *β-Oxyäthylacetamids*, $CH_3.OH.CH_2.NH.CO.CH_3.C_6H_3N_3O_7$, über, Säulen aus h. W., F. 167—168°. Bromäthylacetamid wurde nicht isoliert. (B. **22**. 2220—23. 23/9. [13/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. Gabriel, *Zur Kenntnis der Äthylenbasen*. Im Bromäthylphtalimid (**88**. 1173) läfst sich das Br leicht durch einen Aminrest ersetzen, das Prod. $C_6H_4O_2.N.C_2H_4.NHX$ giebt mit Mineralsäuren ein substituiertes Äthylendiamin. Mit Anilin entsteht *β-Anilidoäthylphtalimid* und daraus *Äthylenphenyldiamin*, neben ersterem als Nebenprod., in gröfserer Menge bei überschüssigem Bromäthylphtalimid, die *Diphtalylverbindung des Diäthylenphenyltriamins* nach:

$$C_6H_5NH_2 + 2BrC_2H_4.N:C_8H_4O_2 = 2HBr + C_6H_5N(C_2H_5N:C_8H_4O_2)_2.$$

β-Anilidoäthylphtalimid, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!\!>\!N.C_2H_4.NHC_6H_5$, zitronengelbe Nadeln, F. 99 bis 100°, aus 20 g Bromäthylphtalimid u. 15 g Anilin nach 10 Min. in 150° warmem Bade, man kocht mit W. Anilinsalz aus, krystallisiert erst aus 40 ccm A., saugt ab und löst in 60 ccm sd. A. Hierbei bleibt die *Diphtalylverbindung des Diäthylentriamins* (s. o.) als gelbes Pulver zurück, schwefelgelbe Nadeln aus h. Eisessig, F. 210 und 211°, doch werden besser zur Darst. 25 g des Imids mit 9 g Anilin erst eine Stunde auf 100°, dann eine Stunde auf 180° erhitzt, mit Eisessig krystallisiert und mit A. ausgekocht. *Äthylenphenyldiamin*, $NH_2.CH_2.CH.NH.C_6H_5$, flüssig, K. 262 bis 264°, l. in W. mit stark alkal. Rk., zieht CO_2 an, $C_8H_{12}N_2HCl$, ist neutral gegen Methylorange; $C_8H_{12}N_2.2HCl$, grünlich weifse Nadeln; $C_8H_{12}N_2.2HBr$, graue Nadeln; Pikrat, gelbe Tafeln aus w. Eisessig, F. 142—143°, Chloroplatinat, flache Nadeln und Tafeln; *Diäthylenphenyltriamin*, $C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\ CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}$, flüssig, K. oberhalb 300°, zieht CO_2 an, l. in W., Pikrat, gelbe Nadeln aus sd. A., F. 200—202° unter Zers. Bei höherer Temperatur zerlegt HBr (oder HCl) die Base nach:

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\ CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix} + HBr = C_6H_5.NH.C_2H_4.NH_2 + Br.C_2H_4.NH_2.$$

(B. **22**. 2223—27. 23/9. [15/8.] Berlin. Univ.-Lab.) WAGNER.

Br. Pawlewski, *Über die o-Tolyl-β-imidobuttersäure*. Diese von KNORR (H. II. 345) bereits aus o-Toluidin und Acetessigester erhaltene Säure:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ N\!=\!C(CH_3).CH_2.COOH,\end{matrix}$$

hat Vf. auf nicht mitgeteiltem Wege als Nebenprod. erhalten und beschreibt sie näher. (Isoliert wurde sie bereits von KNORR. D. Ref.).

o-Tolyl-β-imidobuttersäure, $C_{11}H_{12}NO_2$, prismatische Nadeln aus A. und sd. W., unl. in k. W., F. 110—112°, E. 85—87°, D^{20}. in W. bestimmt 1,24201. (B. **22**. 2203. 23/9. [7/8.] Lemberg. Chem. techn. Lab. d. k. k. techn. Hochsch.) WAGNER.

C. Willgerodt und **B. Hermann**, *XXXVI. Über das o-p-Dinitrophenylphenylhydrazin, Dinitroso- und Nitronitrosoazobenzol*. Das schon früher (**88**. 745, WILLGERODT und FERKO) beschriebene o-p-Dinitrophenylphenylhydrazin (F. 120°) bildet sich auch durch einmaliges Aufkochen der alkoh. Lsg. von 1 Mol. α-Dinitrochlorbenzol und 2 Mol. Phenylhydrazin. Beim längeren Kochen des gebildeten dinitrierten Hydrazins, rascher noch beim Erhitzen in Röhren auf 120° mit A. entsteht das *Dinitrosoazobenzol*, $C_6H_3N^1_2.C_6H_3.NO^3.NO^4$ (F. 178°, hellblaue, resp. fast weifse Nädelchen) nach folgender Gleichung:

$$C_5H_6-N-N-C_6H_3NONO + OH.C.CH_3 =$$
$$\boxed{H\ H\qquad O}\ \boxed{O\qquad HH}$$
$$C_5H_6-N{=}N-C_6H_3(NO_2)_2 + H_3C.CHO + 2H_2O.$$

Derselbe Körper entsteht auch, wenn man salzsaures Phenylhydrazin in alkohol. wss. Lsg. mit Ätzalkalien oder auch kohlensauren Alkalien versetzt und darauf eine alkoh. Lsg. von α-Dinitrochlorbenzol hinzufügt. Kocht man α-Dinitrohydrazobenzol mit Eisessig, so bildet sich unter Austritt von W. das *Nitronitrosoazobenzol*, $C_5H_6-N{=}N-C_6H_3(NO)(NO_2)$, (F. 175°, gelbe Nadeln), welches beim Kochen mit wss. Kalilauge in ein schön krystallisierendes Phenol von höherem F. umgesetzt wird. Sowohl die Dinitroso- als auch die Nitronitrosoverb. sind in den meisten organisierten Lösungsmitteln löslich und soll ihre Molekulargröſse durch die RAOULT'sche Methode festgestellt werden. Beide geben mit Phenol und konz. Schwefelsäure keine Nitrosoreaktion, so daſs sie also als Polymere der einfachen Formel angesehen werden können. Diese Arbeit wird fortgesetzt. (Jpr. **40**. 252—55. 20/8. [8/8.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Emil Fischer, *Über einige Reaktionen des Phenylhydrazins und Hydroxylamins* (vgl. TIEMANN S. 688). Die wiederholt vom Vf. hervorgehobene Analogie beider Verbb. veranlaſste die Unters. der Einw. von Cyan auf Hydroxylamin oder dessen Chlorhydrat mit NaOH, die gekühlte wss. Lsg. absorbiert reichlich Cyan. Mit 40% vom Hydroxylaminsalze entsteht nach $(CN)_2 + 2NH_3O = C_2H_6N_4O_2$ *Oxalamidoxim*, $C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NOH\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NOH\end{matrix}$, Prismen aus h. W., F. ca. 200° unter Zers., ll. in h. W., zll. in h. A., kl. in Ä., Chlf., Bzl. Die Verb. ist ein Amidoxim und zeigt alle Eigenschaften desselben. Wie Hydroxylamin (A. **166**. 295) verbindet sich auch Phenylhydrazin mit CNH, jedoch langsamer und in anderer Weise. Erhitzt man 10 g Hydrazin, 5 g W. und 2 ccm wassserfreier HCN zwei Stunden im Rohre im Wasserbade, so entstehen besonders nach einigem Stehen Krystalle (5%), die mit A. und Ä. gewaschen werden. Die Verb. *Methenylphenylazidin*, $CH\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown N_2HC_6H_5\end{matrix}$, oder $CH\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N_2H.C_6H_5\end{matrix}$ (PINNER, B. **17**. 2003), F. 225° unter Zers., unl. in W., wl. in Ä. u. Bzl., zll. in h. A., ist eine Base und reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. Phenylcyanat giebt, mit wss. Hydroxylaminlösung geschüttelt, nach:

$$2C_6H_5CNO + NH_3O = C_{14}H_{13}N_3O_3$$

eine Verb., unl. in Alkali und nicht reduzierend, mit groſsem Überschusse von Hydroxylamin aber den Harnstoff $C_6H_5.NH.CO.NH_2O$, F. 140°, l. in Alkali, reduziert FEHLING'sche Lsg. *Phenyloxysulfoharnstoff*, $C_6H_5.NH.CS.NH_2O$, F. 108° unt. Zers., entsteht beim Schütteln von Phenylsenföl mit gekühlter Hydroxylaminlösung. Auch auf COS, $ClCOOC_2H_5$ und $COCl_2$ wirkt Phenylhydrazin, es entsteht $COS.(C_6H_5N_2H_3)_2$, $C_6H_5.NH.NH.COOC_2H_5$, F. 86—87°, und neben anderen Prodd. Diphenylcarbazid. Die Verb. $COS(C_6H_5N_2H_3)_2$ wird bei 100° im Rohre unter Bild. von H_2S, NH_3, $C_6H_5.NH_2$, Diphenylharnstoff und *Diphenylcarbazid*, $(C_6H_5N_2H_2)CO$, zers. Letztere Verb. (**88**. 248) schm. bei 163—164°, nicht bei 151°, wie l. c. angegeben. (B. **22**. 1930—36. 23/9. [12/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Th. Curtius, *Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe $(N_2)''$*. Der Austausch erfolgt bei Einw. von Hydrazinhydrat auf Ketone, die Verbb. sind meist farblos, spalten wie die *Aldazine* (Kondensationsprodd. RCH : N.N : CHR aus Aldehyden und Hydrazinhydrat, z. B. Benzalazin, $C_6H_5.CH : N.N : CH.C_6H_5$, **89**. I. 216) beim Erhitzen ihren Stickstoff gasförmig ab, während die H-Atome zum Kohlenstoff wandern, z. B.:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix} + NH_2.NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5.C(-NH)\\C_6H_5.CO\end{matrix}(-NH) + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CO\end{matrix} + H_2O + 2N.$$

Die Verbb. enthalten nicht die Gruppe $(N.NH_2)''$, sondern $(NH.NH)''$, sie sind schwache Basen, HgO oxydiert in Bzllsg. zu *Ketazoverbbindungen*, welche die Gruppe $>C<\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$ enthalten, also dieselbe Gruppe wie die fetten Diazokörper. Diesen sind die Ketazoverbb. täuschend ähnlich. Dihydrazoverbb., welche also die Gruppe $(NH.NH)''$ zweimal enthalten, liefern keine beständigen Diketazoverbb. Bedingung für die Bild. dieser Hydrazoverb. ist die Bindung der Ketogruppe an ein Ringkohlenwasserstoffatom, andere Ketone bilden, wie vorläufig erwähnt wird, *Ketazine*, z. B. entsteht aus Aceton das Dimethylketazin, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

Die ausführliche Beschreibung der einzelnen erhaltenen Verbb. soll demnächst erfolgen. (B. **22**. 2161—64. 23/9. [7/8.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Julius Ephraim, *Zur Kenntnis des Rubeanwasserstoffs*. Vf. ließ bei Ggw. von Na_2CO_3-Lsg. auf Rubeanwasserstoff $(CN.H_2S)_2$ Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. wirken und erhielt *Oxalendiamidoxim* (s. FISCHER, S. 686 u. nächstes Referat). Auch Phenylhydrazin wirkt auf Rubeanwasserstoff unter H_2S-Entwicklung, den man hiernach mit LIEBIG als $\begin{matrix}CS.NH_2\\CS.NH_2\end{matrix}$, als Thioamid der Oxalsäure betrachten kann. (B. **22**. 2305—6. 23/9. [12/7.] Berlin. Hygienisches Institut). WAGNER.

Ferd. Tiemann, *Über das Amidoxin der Oxalsäure. (Oxalendiamidoxim.)* Aus Anlaß der Mitteilung von FISCHER (S. 686) berichtet Vf. ebenfalls über das Amidoxim der Oxalsäure. Außer nach FISCHER's Methode kann es durch Einw. von Cyananilin (100), Cyantoluidin etc. auf eine Lsg. von 50 Tln. Hydroxylaminchlorhydrat in 500 Tln. 90 %igem A. gewonnen werden. Man neutralisiert mit Na_2CO_3, filtriert vom NaCl und läßt krystallisieren. Wird die Fl. erwärmt, so entweicht NH_3, und man erhält kein Oxalendiamidoxim, sondern *Oxalenanilidoamidoxim*, $\begin{matrix}H.C_6H_5N\\OH.N\end{matrix}>C—C<\begin{matrix}N.OH\\NH_2\end{matrix}$, Platten, F. 148°. Die Verb. ist zugleich Anilidoxim und Amidoxim und bildet nur als letzteres eine Anhydrobase.

Zur Nomenklatur bemerkt Vf., daß er zur Bezeichnung der *Diamidoxime* zweibasischer Säuren dem Stammwort der Säuren die Silbe „en" beifügt, also Oxalendiamidoxim, Succinendiamidoxim etc.

Für das Cyananilin erscheint die Formel $\begin{matrix}C_6H_5N\\H_2N\end{matrix}>C—C<\begin{matrix}NC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$ wahrscheinlich. (B. **22**. 1936—38. 22/9. [12/7.] Berlin I. Univ.-Labor.) WAGNER.

Ferd. Tiemann, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle* (vergl. FISCHER). Die Einw. verläuft zunächst stets nach:

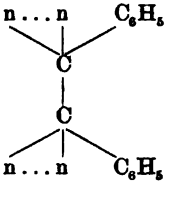
$$CSNR + H_2N.OH = RHN.CS.NH.OH,$$

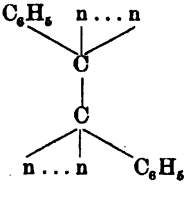
es entstehen *monosubstituierte Hydroxylthioharnstoffe*, welche für sich oder mit W. erhitzt nach:

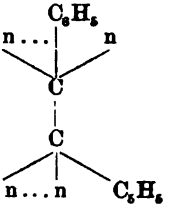
$$HRN.CS.NH.OH = S + H_2O + RHN.CN$$

zerfallen. Diese Rk. eignet sich zuweilen zur Darst. *substituierter Cyanamide*. Beständigere Verbb. entstehen aus Senfölen u. den α-Alkyläthern des Hydroxylamins, welche erst bei längerem Kochen der wssr. Lsg. wie oben zerfallen. Auch auf Phenylisocyanat wirken die α-Alkyläther normal ein. (Die dargestellten Verbb. werden demnächst näher beschrieben, weshalb von der Aufzählung hier abgesehen wird. D. Rf.) (B. **22**. 1936—41. 23/9. [12/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Victor Meyer und **Karl Auwers**, *Der heutige Stand der stereochemischen Forschung.* Die Vff. betrachten es als zweifellos, dafs stereochemische Gesichtspunkte zur Erklärung von Isomerieverhältnissen herangezogen werden müssen, d. h., dafs nicht nur die Verschiedenheit der Bindung, sondern auch die verschiedene räumliche Lagerung bei gleicher Bindungsweise Einfluſs auf die Natur der Verb. hat. Nach VANT' HOFF und J. WISLICENUS (**87.** 1005) ist stereochemische Isomerie an das Vorliegen eines asymetrischen C-Atomes oder zweier mehrfach unter einander gebundener C-Atome geknüpft. Dem gegenüber fanden Vff. (**88.** 596, **89.** I. 255), dafs bei den Benzildioximen Isomerieverhältnisse vorliegen, welche bei Annahme einer Strukturidentität der Oximidogruppen dazu nötigen, räumlich Isomerien auch dann für möglich zu erachten, wenn zwei nicht asymetrische C-Atome nur einfach mit einander gebunden sind. Ihre Anschauungen sind in den folgenden Formeln ausgedrückt, in denen n . . . n die zweiwertige Oxymidogruppe NOH bedeutet:

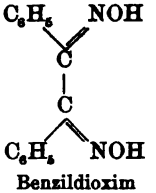




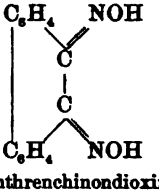


Es gelang auch bald, das dritte Benzildioxim aufzufinden (**89.** I. 513. 583). Die Berechtigung zur Annahme strukturidentischer Oximidogruppen wurde aber durch die Unterss. von BEHREND (**89.** I. 425. 537) und besonders von BECKMANN (**89.** I. 426. 538; **89.** II. 325. 499) zweifelhaft, da diesen Forschern, unabhängig von einander, der Nachweis gelang, dafs struktur isomere Oximidoverbb. bestehen können. BECKMANN stellte auch fest, dafs strukturverschiedene Oxime doch die gleichen Oxydationsprodd. liefern können. Somit war der Nachweis, dafs Strukturidentität der Oximidogruppen bei den Benzildioximen besteht, noch besonders zu führen. Es ist dies auf indirektem und auf direktem Wege geschehen, das Nähere findet sich in den folgenden Referaten. (NRd. **4.** 477—81. Heidelberg. 21/9.) WAGNER.

Karl Auwers und **Victor Meyer**, *Über die Oxime des Phenanthrenchinons.* Indirekte Beweise für die vorstehend behauptete Identität der Oximidogruppen in den Benzildioximen suchen Vff. beizubringen durch den Nachweis, dafs nur bestimmt konstituierte Ketone derartig isomere Oxime bilden. Die substituierten Benzole — Anisil und p-Tolil — verhalten sich wie Benzil (STIERLIN **89.** I. 428), Benzophenon (**89.** I. 513) zeigt die Isomerie nicht, freilich ist es ein Monoketon. Vom Phenanthrenchinon, das chemisch dem Benzil sehr ähnlich ist, liefs sich erwarten, dafs die Bildung der isomeren wenigstens erschwert, da gegenüber dem Benzil die Drehbarkeit der zentralen C-Atome beschränkt ist.



Benzildioxim



Phenanthrenchinondioxim.

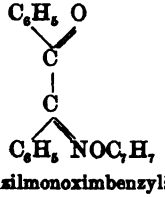
Es ist nun in keiner Weise gelungen, mehr als je ein Monoxim und Dioxim des Phenanthrenchinons zu erhalten, und dadurch werden die stereochemischen An-

schauungen der Vff. wesentlich gestützt. Der von BAEYER (**89**. II. 33) aufgefundenen Verschiedenheit der Gruppen (C = C) der analogen Kohlenwasserstoffe Stilben und Phenanthren:

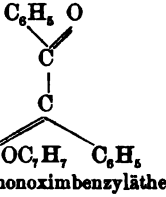
gegen $KMnO_4$ legen Vff. kein Gewicht für eine Verschiedenheit der Gruppe (CO—CO) bei, da in beiden Diketonen alle charakteristischen Eigenschaften der Orthodiketogruppe in gleicher Weise auftreten.

Phenanthrenchinondioxim, $C_{14}H_{10}N_2O_2$, entsteht wie α-Benzildioxim bei andauernder (30 Stunden) Digestion von 1 g Phenanthrenchinon mit 14 g Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade, gelbe Prismen aus viel h. A. oder Eisessig, F. 202°, unl. in W., swl. in Chlf. und Bzl., wl. in h. A., Ä., Eisessig, l. in CS_2, beim Erhitzen mit A. bildet sich das Anhydrid (H. III. 246); *Diacetylphenanthrenchinondioxim*, $C_{18}H_{14}N_2O_4$, entsteht mit Eisessig und Acetanhydrid durch HCl-Gas (BECKMANN'sche Mischung), F. 184°, ll. in Chlf., Bzl., l. in CS_2, wl. in A., Eisessig, Ä., Lg., unl. in W., k. verd. wss. KHO regeneriert Phenanthrenchinondioxim, also hat das Gemisch nicht umlagernd gewirkt. (B. **22**. 1985—95. 23/9. [12/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

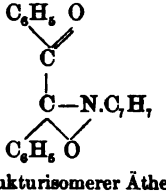
K. Auwers u. M. Dittrich, *Über die Struktur der Oximidogruppe in den isomeren Benzilmonoximen* (vgl. die beiden vorst. Reff.). Es gelang nicht, durch hydrolyt. Spaltung der Benzildioxime u. ihrer Derivate wie bei den Benzaldoximen (BECKMANN **89**. I. 429. 528; **89**. II. 325. 361) Aufschluſs über die Struktur der Oximidogruppen zu gewinnen, wohl aber durch JH. Erwärmt man die Benzyläther mit ein paar Tropfen JH, so entsteht sofort der furchtbare Geruch von Benzyljodid, wenn ein Derivat des normalen Benzylhydroxylamins vorliegt, besonders wenn die Probe mit etwas W. aufgekocht wird; Derivate des β-Benzylhydroxylamins geben auch bei langem Kochen keine Rk. Zur Probe genügt ein Milligramm Substanz. Die Verss. ergaben: α- u. γ-Benzilmonoxim leiten sich vom gewöhnlichen Benzylhydroxylamin ab, wie durch Synthese bestätigt wurde. Aus α-Benzylhydroxylamin und Benzil entsteht stets die γ-Verb., aus β-Benzylhydroxylamin der Benzyläther eines strukturisomeren Benzilmonoxims, resp. dessen Anhydroverb.:



α-Benzilmonoximbenzyläther



γ-Benzilmonoximbenzyläther



Strukturisomerer Äther.

Entsteht durch		
Benzylierung des α-Benzilmonoxims	Benzylierung des γ-Benzilmonoxims; Umlagerung des α-Äthers u. durch Einw. von α-Benzylhydroxylamin auf Benzil	Einw. von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil
Liefert mit HJ		
Benzyljodid	**Benzyljodid**	**kein Benzyljodid.**

i-Benzilmonoximbenzyläther, $C_{21}H_{17}NO_2$, aus β-Benzhydroxylaminchlorhydrat und Benzil bei 130° im Rohre, Nädelchen aus A., F. 137°, l. in A., all. in Ä., daneben entsteht die Anhydroverbb. $C_{17}H_{15}NO$, Nadeln aus A., F. 114°, wl. in k. A., ll. in Ä., die Verb. entsteht in geringer Menge auch beim Benzylieren von α- und γ-Benzilmonoxim nach der Methode von JAPP und KLINGEMANN (**88**. 1335). Nach BECKMANN entstehen auch beim Alkylieren des α-Benzaldoxims geringe Mengen β-Äther. (B. **22**. 1996—2011. 23/9. [12/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Karl Auwers und **Victor Meyer**, *Über Tetramethylbernsteinsäure*. (Vorläufige Mitteil.). Um ihre stereochemischen Unterss. unabhängig von der Isomerie der Oximidogruppe zu machen, dehnen die Vff. diese auf N-freie Substanzen aus. Aufschluſs läſst die Benzil-o-carbonsäure erwarten, von der zwei Modifikationen vorliegen, mit der Prüfung ist bekanntlich GRÄBE (**88**. 1063; **87**. 1500) beschäftigt. In der Fettreihe liegt eine unerklärte Isomerie bei der *Tetramethylbernsteinsäure* vor (HELL, H. I. 607). Vff. bestätigen HELL's Angaben für die β-Säure, F. 95°, fanden aber für die α-Säure F. 190°, nicht 146,5°. Letztere Zahl scheint sich auf ein Anhydrid zu beziehen, welches bei Destillation mit Wasserdampf entsteht. Die α-Säure ist viel weniger l. in W. Aus der Unters. geht jedenfalls hervor, daſs die α-Säure nicht identisch mit der gleichen F. besitzenden Para-s-diäthylbernsteinsäure (BISCHOFF u. HJELT **88**. 1169) ist. Durch BETHMANN in OSTWALD's Laboratorium ausgeführte Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergab die Verschiedenheit der beiden Tetramethylbernsteinsäuren, zugleich ihre Eigenschaft als Dicarbonsäuren. (B. **22**. 2011 bis 2015. 23/9. [12/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Br. Pawlewski, *Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenylsenföl*. Man erhält zwei Verbb. Das Rohprod. wird mit sd. W. ausgekocht, hierbei bleibt ungel. die Verb. $C_{14}H_{10}N_2S_3$, wahrscheinlich identisch mit der Verb., die SELL u. PROSKAUER (H. II. 288) aus dem Bromid des Senföles erhielten, schwefelgelbe Nadeln aus sd. A. oder sd. Eisessig, F. 149—151°, ll. in Bzl., CS_2, Ä., $C_6H_5NO_2$ u. $C_6H_5.NH_2$. Der wasserl. Teil bildet Tafeln, $C_6H_4.NCS.SO_2H.H_2O$, die an der Luft zu $C_6H_4.NCS.SO_2H$, Pulver, kl. in A., verwittern. Ein dritter Körper (Nadeln) entsteht aus Phenylsenföl und H_2SO_4 (D. 1,84). (B. **22**. 2200—2. 23/9. [7/8.] Lemberg. Chem.-techn. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto, *Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Tetrachloracetons*. Aus s-Tetrachloraceton (**89**. II. 361) gewann Vf. durch Einw. von benzolsulfinsaurem Natron in verd. A. auf dem Wasserbade *s-Diphenylsulfonaceton*, rechteckige Tafeln aus h. Eisessig, F. 149°, unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl., l. in Chlf. und sd. Eisessig nach (**88**. 178):

$$CO<\begin{matrix}CHCl_2\\CHCl_2\end{matrix} + 2C_6H_5.SO_2Na + 2H_2O = 2NaCl + O_2 + 3HCl + CO<\begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\CH_2.SO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Es entspricht der Verlauf der Rk. dem der zwischen benzolsulfinsaurem Na und Verbb., welche an demselben C-Atom 2 Cl-Atome enthalten. Nur das eine wird durch den Sulfinrest ersetzt, das andere durch H, während sich HCl bildet, und O frei wird (**88**. 466). (B. **22**. 1965—68. 23/9. [31/7.] Braunschweig. Labor. der technischen Hochsch.) WAGNER.

Eug. Bamberger und **Herm. Helwig**, *Zur Kenntnis hydrierter Naphtobenzylamine*. Die Naphtonitrile werden durch Na u. A. teils nach I, teils nach II reduziert

I. $C_{10}H_7.CN + 4H = HCN + C_{10}H_{10}$ (Dihydronaphtalin),
II. $C_{10}H_7.CN + 8H = C_{10}H_7CH_2.N.H_2$ (Tetrahydronaphtobenzylamin),

die beiden Tetrahydronaphtobenzylamine (**87**. 960 u. 961), sowie Derivate werden eingehender beschrieben. Die α-Base giebt bei der Oxydation Phtalsäure, die β-Verb. daneben o-Hydrozimmtcarbonsäure, beide Basen sind demnach alicyclische. *Phenyl-β-istra-*

hydronaphtobenzylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH.CH_2.C_{10}H_{11}\end{matrix}$, Nadeln aus A., F. 141°, kl. in W., ll. in Aceton, A., Chlf.; *Phenyl-β-tetrahydronaphtobenzylthioharnstoff*, $C_{18}H_{20}N_2S$, Rosetten aus A., F. 139,5—140°, ll. in den organischen Lösungsmitteln; *Tetrahydro-β-naphtobenzylharnstoff*, $C_{12}H_{10}N_2O$, Täfelchen aus W., F. 135—135,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., sd. W.; *Ditetrahydro-β-naphtylbenzylharnstoff*, $C_{32}H_{32}N_2O$, Blättchen aus h. W., F. 225,5—226°; *tetrahydro-β-naphtobenzylthiocarbaminsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin*, $CS<\begin{matrix}NH(CH_2.C_{10}H_{11})\\SH(NH_2.CH_2C_{10}H_{11})\end{matrix}$, Nadeln aus A., F. 128° unter Zers., ll. in A., wl. in A.; *Ditetrahydro-β-naphtobenzylthioharnstoff*, $C_{32}H_{36}N_2S$, Blättchen, F. 142,5—143°, sll. in Chlf., ll. in Bzl. und A., weniger l. in A., unl. in W.; *Acetyltetrahydro-β-naphtobenzylamin*, $C_{10}H_{11}.CH_2.NH.CO.CH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 64—65°, sll. in Bzl., Aceton, Chlf. und A., ll. in h. W. und w. Lg.; *Phenyl-α-tetrahydronaphtobenzylharnstoff*, $C_{18}H_{20}N_2O$, Nadeln, F. 126,5°, ll. in Ä. und w. A.; *Acetyltetrahydro-α-naphtobenzylamin*, $C_{13}H_{17}NO$, Blättchen, ist nicht rein erhalten worden. (B. **22**. 1912—17. 23/9. [22/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Oscar Jolles, *Über α- und β-Naphtylglycin und deren Derivate.* Vf. beschreibt α- und β-Naphtylglycin und ihre Nitrosoderivate, letztere sollen zu Hydrazinglyoxylsäuren reduziert werden, wie für Nitrosophenylglycin durch LIPPMANN geschehen.

α-Naphtylglycin, $C_{10}H_7.NH.CH_2COOH$, Nadeln aus A., F. 197—198°, unl. in W., kl. in A., l. in A. und Eisessig; *β-Naphtylglycin* mikrokrystallinisch aus W., F. 134—135°, ll. in A., Ä., Eisessig; β-Nitrosonaphtylglycin rötliche Blättchen aus verd. A., die α-Nitrosoverb. ist sehr unbeständig. (B. **22**. 2371—74. 23/9. [15/8.] Wien. LIPPMANN's Univ.-Lab.) WAGNER.

Felix B. Ahrens, *Über das Mandragorin.* Die Salze aus den Preßrückständen (vergl. **89**. I. 845) sind wahrscheinlich unreine Mandragorinpräparate Reims Mandragorin wurde jetzt aus frischer Wurzel gewonnen, nur solche von Triest lieferte nennenswerte Ausbeute. Die Reinigung geschah durch das Hg-Salz, das mit H_2S versetzt wurde. Die Base ist eine glasartige und hygroskopische M., l. in den gew. Lösungsmitteln, Chlorhydrat zerfließl. Nadeln. Die l. c. schon aufgeführten Salze sind mit analytischen Daten beschrieben, ob wirklich ein isomeres der Belladonnaalkaloide vorliegt oder eine Hydroverb. derselben, muß zweifelhaft bleiben. Die Rkk. sind: mit wss. Pikrinsäure nach einiger Zeit hellgelbe Nadeln, mit Phosphorwolframsäure weißer Nd., Jodjodkalium öliges Perjodid, Ferrocyankalium keine Fällung, konz. Mineralsäure keine Farbenrk. (B. **22**. 2159—61. 23/9. [14/8.] Breslau. phytochem. Labor. des pflanzenphysiol. Inst.) WAGNER.

John Tsawoo-White, *Über ein neues Alkaloid.* Vf. erhielt bei Untersuchung von Nahrungsmitteln nach der OTTO-STAS'schen Methode eine amorphe Substanz, welche wie Strychnin und Curarin mit H_2SO_4 und Oxydantien wie MnO_2, oder Kaliumchlorat Purpurfärbung gab, welche aber geschmacklos war. Die Substanz ist ll. in W. A. und Ä.; die wss. Lsg. ist nicht alkalisch, giebt mit Jodjodkalium u. Phosphormolybdänsäure Ndd., keine Rk. mit HNO_2 und mit $FeCl_3$. Goldchlorid und Platinchlorid geben Ndd. Die Substanz genügte ihrer geringen Menge wegen nicht zu genauerer Unters. (ChA. **60**. 114. Rangoon.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

Hugo de Vries, *Methode zur Herstellung farbloser Spirituspräparate.* Viele Pflanzenteile nehmen, wenn man sie im frischen Zustande in Spiritus bringt, eine braune Farbe an, die sich nur teilweise durch Erneuern des A. beseitigen läßt. Die schon lange bewährte Methode, welche Vf. zur Verhinderung dieses störenden Umstandes vorschlägt, beruht auf dem Prinzipe, daß die Bräunung auf einer Oxydation

farbloser, im Zellsaft gelöster Verbb. beruht, welche erst bei eintretendem Tode stattfindet. Und ferner, dafs diese Oxydation verhindert werden kann, wenn man Säure zusetzt. Durch solche Fl. werden die fraglichen, farblosen Stoffe ausgezogen, ohne sich zu färben. Wesentlich ist somit, dafs die nächste Umgebung einer jeden Zelle im Momente ihres Absterbens sauer reagiert. Das wird in einfacher Weise erreicht, wenn die Fl., welche in die lebendigen Pflanzenteile eindringt und sie tötet, selbst sauer ist. Man wendet am besten 2 Volum-Tle. HCl auf 100 Tle. A. an, doch braucht dieses Verhältnis nicht sehr genau eingehalten werden, auch ist es gleichgültig, ob man absoluten oder schwächeren A. benutzt. In saurem A. kann man die Pflanzen so lange stehen lassen, als man will. Um die Fl. zu entfärben, stellt man sie ans Licht, im Laufe von einigen Tagen oder Wochen ist die Entfärbung vollzogen. Durch ein- bis zweimaliges Erneuern der Fl. werden jetzt die Präparate völlig entfärbt. Zuletzt nimmt man neutralen A. (Bot. **7**. 298—301. 25/8.) SACHSSE.

Th. Bokorny, *Eine bemerkenswerte Wirkung oxydierter Eisenvitriollösungen auf lebende Pflanzenzellen.* Läfst man Eisenvitriollsgg., welche längere Zeit an der Luft gestanden haben, in genügender Verd. 1:5000 oder 1:10000 auf lebende Spirogyrenzellen einwirken, so äufsern dieselben sogar nach 12stündiger Einw. keine tötliche Wirkung auf das Protoplasma. Der Turgor ist ungeschwächt, das Chlorophyllband hat seine natürliche Lage und seine gezackten Ränder unverändert beibehalten, der Kern sieht normal aus. Dagegen bemerkt man in dem zwischen innerer und äufserer Hautschicht liegenden Teil des farblosen wandständigen Protoplasmas eine merkwürdige Veränderung. Es haben sich zahlreiche Körnchen von runder Gestalt ausgeschieden, ähnlich denjenigen, welche bei Einw. sehr verdünnter NH_3-Lsg. und anderer Basen auftreten (**89**. I. 810). Vielfach sieht man im Zellsafte ähnliche Ausscheidungen. Sie bestehen, wie für die Ammoniakkörnchen schon mehrfach hervorgehoben, aus aktivem Albumin, und ihre Entstehung ist in dem vorliegenden Falle wahrscheinlich auf das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd zurückzuführen, welches ähnlich wirkt, wie Basen. Zellen eines Droseratentakels verhalten sich ähnlich wie Spirogyrazellen. (Bot. **7**. 274—75. 25/8.) SACHSSE.

Franz Lüdtke, *Beiträge zur Kenntnis der Aleuronkörner.* Entgegen der Ansicht PFEFFER's fand Vf., dafs die Membran in verd. Kalilauge ll. ist. Mit viel besserem Erfolge verwandte derselbe W. von 100°, eine 1%ige Osmiumsäurelösung oder Kalkwasser. Als bestes Lösungsmittel der Grundsubstanz wurde neben Kalilauge eine gesättigte Lsg. von phosphorsaurem Natron angewandt. Die Grundsubstanz aller vom Vf. untersuchten Aleuronkörner wurde darin ausnahmslos gelöst. Um dieselbe gegen W. widerstandsfähig zu machen, verwendet man am besten 1—2tägige Maceration der Samendurchschnitte in absolutem A. Zur Erforschung der morphologischen Verhältnisse der Krystalloide hat Vf. Kalkwasser mit viel mehr Erfolg angewendet als verd. Kalilauge, welche viel zu schnell lösend wirkt. Ebenso unl. wie in W. fand Vf. die Krystalloide in einer gesättigten Lsg. von phosphorsaurem Natron, dagegen sind die Globoide in diesem Reagens nach kürzerer oder längerer Zeit vollständig l., während die Angabe PFEFFER's, dafs sie in verd. Kalilauge unl. seien, nicht bestätigt werden kann. Auch zur Sichtbarmachung des in vielen Aleuronkörner als Einschluß der Kalkoxalatkrystalle vorkommenden Proteïnkernes kann phosphorsaures Natron angewandt werden, da sich dieser Kern zunächst aufhellt, dann aber alsbald in Lsg. geht, während der Krystall noch längere Zeit widersteht.

Nach dem bisher untersuchten Material lassen sich die Aleuronkörner, einschlußfreie und mit Einschlüssen versehene, in 4 Typen klassifizieren. Gramineen, Leguminosen, Umbelliferen- u. Euphorbiaceentypus. Die Aleuronkörner der Gramineen sind einschlufsfrei, die der Leguminosen und vieler andrer Pflanzenfamilien enthalten sehr kleine zahlreiche Globoide. Bei den Umbelliferen findet man stets zwei Arten von Aleuronkörnern, globoidführende und krystallführende, charakteristisch für die Umbelli-

feren ist die Beschränkung beider Arten Körner auf bestimmte Zellen oder Zellenreihen. Auch die Körner von Vitis vinifera, vieler Kompositen und einiger Ranunculaceen gehören hierher. Zum Euphorbiaceentypus gehören die Aleuronkörner höchster Ausbildung mit Globoiden, Krystalloiden und Krystallen. Nach diesem Typus sind die Aleuronkörper zahlreicher Familien gebaut.

Die Entwickelung der Aleuronkörner beim Reifen der Samen ist von PFEFFER bereits genügend untersucht. Neuerdings haben WAKKER (**89**. I. 350) und WERMINSKI (**88**. 1159) die Bildung der Aleuronkörner abweichend von den Beobachtungen PFEFFER's in besonderen Vakuolen wahrgenommen. WERMINSKI ist sogar imstande gewesen, mit Hülfe wasserentziehender Mittel Krystalloide künstlich zu erzeugen. Weder dies, noch die Beobachtung der Vakuolen ist dem Vf. geglückt. (Bot. **7**. 282—90. 25/8.) SACHSSE.

C. Timiriazeff, *Über das Protophyllin in etiolierten Pflanzen.* In einer früheren Mitteilung hat Vf. ein durch Reduktion erhaltenes Chlorophyllderivat kennen gelehrt, welches diese Substanz durch Oxydation wieder regenerieren kann (**86**. 428). Dieses Protophyllin findet sich in etiolierten Pflanzen, und aus ihm entsteht dann durch Oxydation das Chlorophyll. Der Nachweis des Protophyllins auf optischem Wege gelingt allerdings nur in sehr starken Schichten. Um die Bildung des Chlorophylls ganz auszuschliefsen, mufs man die Pflanzen in absoluter Dunkelheit wachsen lassen. Dieselben werden dann mit etwas A. zerrieben und rasch filtriert. Bei genügenden Vorsichtsmafsregeln zeigen die Lsgg. keine Spur von Band I, sondern nur das charakteristische Spektrum des Protophyllins. Vf. benutzt diese Gelegenheit, um eine Deutung zu berichtigen, die man seinen früheren Resultaten gegeben hat. Er hat nicht gesagt, dafs das Protophyllin die Reduktion der CO_2 bewirkt, sondern hat nur die Thatsache festgestellt, dafs eine Protophyllinlsg. sich beliebig lange in einer CO_2-Atmosphäre hält, wenn sie vor dem Licht geschützt ist, dafs sie aber belichtet sofort grün wird. Er giebt aber zu, dafs diese Oxydation durch Spuren von Sauerstoff bewirkt werden kann, von welchen sich die CO_2 kaum befreien läfst. Eine andere Berichtigung des Vf.'s richtet sich gegen gewisse Einwände, welche PRINGSHEIM früher gegen den Vf. erhoben. (Cr. **109**. 414—16. [2/9.*].) SACHSSE.

Georges Ville, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Farbe der Pflanzen und dem Reichtume des Bodens an Nährstoffen.* Vf. macht den Vers., aus der Farbe der Pflanzen auf das Fehlen gewisser Nährstoffe zu schliefsen. Die erste Methode, um die Färbung der Blätter zu fixieren war sehr einfach. Mit dem rechten Auge wurde mit Hilfe eines inwendig geschwärzten Rohres die M. der Pflanzen auf einer Parzelle beobachtet, und mit dem linken Auge wurde gleichzeitig unter verschieden abgetönten grünen Wollproben diejenige aufgesucht, deren Färbung am besten stimmte. Um die Resultate etwas genauer zu machen, wurde dann noch ein anderer Weg eingeschlagen, wobei die in einem konstanten Volum A. bereiteten Farbstofflsgg. der Blätter beobachtet wurden. Nach den Unterss. von ARNAUD enthalten die Blätter unabhängig von Chlorophyll einen orangeroten krystallisierenden Farbstoff, das Carotin, welchen man aus den getrockneten Blättern durch PAe. ausziehen kann. Nach der Behandlung damit geht dann das Chlorophyll durch absoluten A. vollständig in Lsg. Man kann nun diese Lsgg. vergleichen, die wegen des Fehlens des roten Farbstoffs viel reinere Nüancen haben, und findet dann je nach den Verhältnissen der Pflanzen Verschiedenheiten nicht nur bei dem Chlorophyll, sondern auch dem Carotin. Vf. hat seiner Abhandlung eine farbige Tafel beigegeben, welche diese Verhältnisse zeigt. (Cr. **109**. 397—400. [2/9.*].) SACHSSE.

Edward Schunk, *Die Chemie des Chlorophylls.* Die Unterss. des Vf.'s umfassen zunächst die Einw. von Säuren u. Alkalien auf alkoh. Chlorophyllauszüge von Grasblättern und die Darst. der von FREMY als Phyllocyanin bezeichneten Substanz.

Anstatt mit gewöhnlicher HCl behandelt Vf. die Chlorophyllsgg. mit HCl-Gas und erhält einen Nd., welcher aus dem Phyllocyanin und Phylloxanthin von FREMY besteht. Das Gemenge wird in Ä. gelöst und mit starker HCl versetzt, wo dann in bekannter Weise die Trennung in eine blaue und gelbe Lösungsschicht erfolgt. Vf. schüttelt die blaue Lsg. bis zur Trennung allen gelben Farbstoffs mit Ä. aus und fällt das sog. Phyllocyanin mit W. aus. Aus heifsem Eisessig scheidet sich das Prod. als krystallinischer Absatz aus. Eine zweite vom Vf. als *Phyllotaonin* bezeichnete Substanz wird durch Einleiten von HCl in eine mit Soda verunreinigte Chlorophyllösung gewonnen und ist nach dieser Darst. jedenfalls nicht als rein anzusprechen. Dasselbe gilt auch von den *Anilophyten* des Vf.'s. Blätter wurden mehrere Tage mit Anlin behandelt, welches sie braun färbt, und dann mit h. A. extrahiert. Das dunkelbraune Extrakt wurde auf ein kleines Volum abgedampft, dann mit W. und HCl gemischt und mit Ä. ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wird ebenfalls verdampft u. der Rückstand mit CS_2 aufgenommen. Beim Verdunsten desselben bleiben schokoladenfarbige Nadeln zurück, die durch Ligroin von Fetten getrennt werden. (Annals of Botany 1889. Febr.; BotZ. 1889. 543—44. 16/8.) SACHSSE.

C. Timiriazeff, *Über das Verhältnis zwischen der Intensität der Bestrahlung und der Zersetzung von Kohlensäure in den Pflanzen.* Vielfach wiederholte und mit verschiedenen Objekten angestellte Versuche führten zur Aufstellung der folgenden Kurve (Fig. 64) für diese Zers. Die Lichtintensitäten sind auf der Abscissenaxe (direkte Insolation = 1) die Mengen der zers. CO_2 auf der Ordinate aufgetragen. Man sieht daraus, dafs die Zers. der CO_2 anfänglich sehr rasch zunimmt, dann langsamer wächst, ein Maximum erreicht, bei ungefähr $^1/_2$ der direkten Insolation und dann stationär wird. Man kann nun nach der Ursache eines solchen Verlaufes der Kurve fragen. Vf. meint, dafs die optischen Eigenschaften des Chlorophylls die Erklärung geben. In einer anderen Reihe von Unterss. ist derselbe mittels eines besonderen Apparates, den man Phytoaktinometer nennen kann, im stande gewesen, den durch das Chlorophyll eines Blattes absorbierten Anteil der Energie des Lichtes zu messen. Ohne in Einzelheiten einzugehen, teilt er an dieser Stelle nur mit, dafs dieser Anteil auf 20 bis 25% der direkten Strahlung geschätzt werden kann. Andererseits ist festgestellt, dafs das Maximum der Sonnenenergie, welches in chemische Arbeit umgesetzt wird, niemals 5% überschreitet. Es ist augenscheinlich, dafs einer gewissen Lichtintensität (ungefähr $^1/_4$—$^1/_5$ der direkten Insolation) ein Punkt *c* der Kurve entspricht, wo die Strahlen vollständig in chemische Arbeit umgewandelt werden. Vermindert sich diese Intensität, so wird die Kurve einen plötzlichen Abfall erfahren, und die Zersetzungsenergie wird der Intensität der Strahlung nahezu proportional werden. In dem entgegengesetzten Falle bei überschüssiger Bestrahlung mufs die Kurve nahezu parallel mit der Abscissenaxe werden. (Cr. **109**. 379—82. [26/8.*].) SACHSSE.

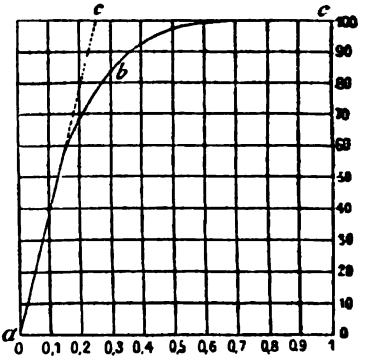


Fig. 64.

E. Schulze, *Über Bildung von Rohrzucker in etiolierten Keimpflanzen.* Mit Hilfe eines vom Vf. (**88**. 200) beschriebenen Verfahrens, welches auf der Anwendung von Strontianhydrat beruht, läfst sich aus etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus Rohrzucker gewinnen, der durch Unters. seines Drehungsvermögens und seiner Krystallform identifiert wurde. Aus einem Quantum von 800 g lufttrockener Keimlinge

wurden ungefähr 30 g Rohrzuckerkrystalle erhalten, die wirklich vorhandene Menge mufs bedeutend gröfser gewesen sein, da die Abscheidung des Rohrzuckers und Krystallisation nicht ohne Verluste möglich ist. Aus den ungekeimten Lupinen konnte nicht die geringste Menge von Rohrzucker gewonnen werden, woraus sich ergiebt, dafs derselbe während der Keimung sich gebildet hat. Wie schon länger bekannt ist, enthalten die etiolierten Lupinenkeimlinge auch Stärkemehl, während dasselbe in den ungekeimten Samen von Lupinus luteus fehlt. Dieses Stärkemehl mufs sich im Dunkeln aus organischen Reservestoffen gebildet haben, und dafs dasselbe von Rohrzucker begleitet wird, ist in physiologischer Hinsicht vielleicht nicht ohne Interesse. Während Stärkemehl, Rohrzucker, Glykose etc. in den Keimlingen sich bilden, verschwinden nach und nach die N-freien Substanzen, welche als Reservematerial in den Samen abgelagert waren. (Bot. 7. 280—81. 25/8.) SACHSSE.

John Berry Haycraft und **Harold Scofield**, *Zur Farbenlehre der Galle.* Teilweise infolge putrefaktiver Veränderungen wird der blaue oder blaugrüne Farbstoff in der Galle einiger Herbivoren häufig in einen orangebraunen Farbstoff (Bilirubin) verwandelt angetroffen. Dies geschieht, wenn die Galle nach dem Tode des Tieres in der Gallenblase belassen wird. Ähnliche Veränderungen gehen langsam während des Lebens vor sich, daher besteht der Farbstoff, welcher in Gallensteinen gefunden wird, aus Bilirubin und nicht aus Biliverdin. Ochsengalle, wenn in sterilisierten und geschlossenen Gefäfsen belassen, wird reduziert, das so gebildete Bilirubin bleibt bestehen und giebt jahrelang GMELIN's Probe. Hydrobilirubin wird nicht in nennenswerten Mengen gebildet. Bilirubin kann oxydiert werden durch ozonisierten Ä. und Ozon und mag dann wieder reduziert werden durch Ammoniumsulfhydrat, vorausgesetzt, dafs der Oxydationsprozefs nicht zu weit geführt ist. Wenn Löschpapier in menschliche Galle getränkt u. auf die Platinpole einer Batterie (3 oder 4 GROVE'sche Zellen) gelegt wird, so oxydiert der positive Pol das Bilirubin zuerst zu Biliverdin, dann zu Bilicyanin und schliefslich zu dem violettroten Farbstoff. Wurden die Elektroden nun gewechselt, so wird das Bilicyanin oder Biliverdin wieder zu Bilirubin reduziert. (CPh. 1889. 222. 17/8.) SACHSSE.

Aug. Santi, *Enthält das menschliche Hautfett Lanolin?* Vf. fafst die für Cholesterin u. Lanolin angegebenen Rkk. zusammen u. resumiert dahin, dafs für Cholesterin stets die Anfangsfarbe rot, die Schlufsfarbe violett ist, während das Lanolin anfangs orange bis rote, am Schlufs grüne Rkk. zeigt. Weitere Verss. erwiesen, dafs weder in der Oberhaupt, noch in der Cutis und im Oberhautfettgewebe der menschlichen Haut Spuren von Lanolin vorkommen, und dafs alles, was bei LIEBREICH u. a. auf Lanolin zu deuten schien, ausschliefslich auf Cholesterin zu beziehen sei. Als sicherer Fundort für das Lanolin existiert für uns bisher die Schafwolle, dagegen ist das Vorkommen des Cholesterins ein noch viel verbreiteteres, als man bisher angenommen hat. Selbst das subkutane Menschenfett enthält es, reich daran ist der Leberthran. In den Knäueldrüsen und der Oberhaut wurde mkr. von BUZZI und dem Vf. an Stelle des Lanolins eine grofse Menge Cholesterin gefunden. (MDr. 9. 153—69. 15/8. Bern. Dermat. Lab. Unna in Hamburg.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über die Gröfse der Harnsäureausscheidung und den Einfluſs der Alkalien auf dieselbe.* Alkalien und alkal. Mineralwässer werden seit langer Zeit gegen Harngies etc. angewandt. Man nimmt in der Regel auch an, dafs die Zufuhr von Alkali die Bildung von Harnsäure herabsetze, indes ruht diese Annahme auf Resultaten, die mit der älteren HEINTZ'schen Methode der Harnsäurebestimmung gewonnen wurden, welche seitdem als mangelhaft sich erwiesen hat und durch die Silbermethode des Vf.'s ersetzt worden ist. Diese Sachlage bewog den Vf., E. Spilker zur Bearbeitung der Frage zu veranlassen, dessen Resultate zum Teil den folgenden Ausführungen zu Grunde liegen. SPILKER hat die Verss. teils an sich selbst, teils

an einem Hund im N-Gleichgewicht angestellt. Die gewohnte Lebensweise wurde im ersten Falle nicht geändert. Um den Harn alkal. zu machen, wurde essigsaures Natron gewählt, von dem im ganzen an 9 Tagen 145 g eingenommen wurden. Was zunächst die Normalperiode betrifft, so sind in derselben täglich im Mittel 0,8218 g Harnsäure zur Ausscheidung gelangt, woraus hervorgeht, daſs die Versuchsperson (SPILKER) eine ziemlich hohe Harnsäureausscheidung hat. Auch das Verhältnis der Harnsäure zum Harnstoff war enger, als man gewöhnlich beim Gesunden annimmt, ebenso wie die Schwankungen in der Gröſse der Ausscheidung nicht unerheblich sind. Im ganzen sprechen diese Erfahrungen sehr zu Gunsten der Ansicht von MARÈSS, daſs die Quantität der Harnsäure ihrem gröſseren Teile nach einen persönlichen individuellen Wert darstellt, der von der Nahrung nur wenig beeinfluſst wird.

Was den Einfluſs des Alkalis auf die Harnsäureausscheidung anlangt, so ergiebt sich, daſs das Alkali eine Verminderung derselben mäſsigen Grades bewirkt hat (0,8218 g pro die in der Vorperiode, 0,6923 g in der Alkaliperiode, 0,8229 g in der Nachperiode). Für die Beziehungen Harnsäure : Harnstoff läſst sich keine bestimmte allgemein gültige Zahl aufstellen, und man wird daher am besten thun, sich für klinische Zwecke um dieses Verhältnis überhaupt nicht mehr zu kümmern, und statt dessen auf die absolute Gröſse der täglichen Harnsäureausscheidung zurückzugehen. Da diese Gröſse rein individuell ist, so wird man darauf verzichten müssen, einen gewissen Wert derselben als physiologisch normal, einen anderen als pathologisch anzusehen. Man wird vielmehr nur fragen können, welche Gröſse der Harnsäureausscheidung als vorteilhaft, welche als unvorteilhaft für das betreffende Individuum anzusehen sei.

Ein weiterer Vers., den SPILKER an einem Hunde im N-Gleichgewichte anstellte, ergab das ganz unerwartete Resultat, daſs unter der Wirkung der Alkalizufuhr die Harnsäureausscheidung eine sehr erhebliche Steigerung erfahren hatte. Wie dieser Umstand zu erklären, ist noch sehr dunkel. Es läſst sich manches für die Anschauung anführen, daſs die Vermehrung der Harnsäureausfuhr in diesem Falle von einer Verminderung der Oxydationsvorgänge abhängt, welche beim Hunde in der That durch Alkalizufuhr abzunehmen scheinen (s. u.). (VAr. **117**. 570—81.) SACHSSE.

Ken Taniguti, *Über den Einfluſs der Alkalien auf die Oxydation im Organismus.* Bekanntlich hat der Schwefel im Harne nur zum Teil die Form von Schwefelsäure (präformierte und gebundene) zu einem anderen Teil, und zwar namentlich beim Hunde, die Form eines schwefelhaltigen organischen Körpers. Es war nun zu erwarten, daſs, wenn die Alkalien die Oxydation befördern, unter dem Einflusse derselben die Quantität der ausgeschiedenen Schwefelsäure steigen und die Quantität der organischen schwefelhaltigen Substanz abnehmen muſste. Die Verss. am Hunde ergaben indessen, daſs die Alkalizufuhr (durch essigsaures Natron) keine Steigerung der Oxydation herbeigeführt hat, sondern im Gegenteil eher eine Verminderung. Es ist somit bisher keinerlei Beweis vorhanden, daſs die Steigerung der Alkaleszenz der Gewebesäfte beim Hunde die Oxydation befördert. Im Gegenteil, es spricht alles dafür, daſs sie die Oxydation herabsetzt. Nach anderweiten Verss. verhält sich dies beim Pflanzenfresser anders (Verss. von MUNK am Pferde), und der vorliegende Vers. mahnt somit aufs neue zur Vorsicht in der Übertragung der Resultate von einer Tierspezies auf die andere. Die Ausscheidung von Phosphorsäure scheint durch Alkalizufuhr befördert zu werden. (VAr. **117**. 581—86.) SACHSSE.

Moritz Werther, *Über die Milchsäurebildung und den Glykogenverbrauch im quergestreiften Muskel bei der Thätigkeit und bei der Totenstarre.* Während es eine allgemein anerkannte Thatsache ist, daſs der frisch untersuchte ruhende Muskel keine saure, sondern die von HEIDENHAIN als amphichromatisch bezeichnete, der thätige und totenstarre Muskel dagegen saure Rk. zeigt, finden sich die verschiedensten Anschauungen über die das Auftreten der sauren Rk. im Muskel bedingenden, sich so-

wohl bei der Thätigkeit als bei der Totenstarre bildenden Substanzen. In der Diskussion über diesen Gegenstand sind zwei Dinge nicht scharf genug auseinander gehalten worden: die Frage nach der die saure Rk. des Muskels bedingenden Substanz und die Frage, welche der im Muskel enthaltenen Säuren unter gewissen Umständen eine Vermehrung erfährt, da ja die produzierte Säure vorher im Muskel enthaltene Salze (Kaliumcarbonat und Dikaliumphosphat) zerlegen kann, und die dann aus ihren Verbb. vertriebenen Säuren die Lackmustinktur färben können, ohne selbst vermehrt zu sein. Vf. weist nun in seiner Arbeit nach, daſs bei der Totenstarre und bei der Thätigkeit des Muskels dieselbe Säure, Milchsäure, gebildet wird. Beim Kaltblüter (Frosch) wird der bei weitem gröſste Teil der bei der Thätigkeit gebildeten Milchsäure in der Leber zerstört. Ein kleiner Teil derselben geht in den Harn über, infolge einer eigentümlichen Gefäſsanordnung. Letztere fehlt beim Säuger, woraus sich das Fehlen von Milchsäure im Säugerharne selbst bei forcierter Muskelrk. ergiebt. Diese von MARCUSE behauptete, von NEBELTHAU bestrittene Thatsache wird vom Vf. bestätigt. Bei der Starre nimmt der Prozentgehalt des Muskels an Glykogen ab. Es ist dies auch bei absoluter Ausschlieſsung der Fäulnis bewiesen. (PAr. **46**. 63—92. 20/8.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Bailhache und **Commelin**, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Früchten und Wurzeln.* Zu dieser Bestimmung hat man verschiedene Methoden, die indes nicht mehr anwendbar sind, sobald das D. der betreffenden Objekte geringer ist als das des W. oder gar des A., den man statt des W. anwenden kann. Der Apparat, welchen Vff. vorschlagen, kann in allen Fällen angewandt werden. Er beruht auf der Deplazierung von Quecksilber in zwei kommuzierenden Gefäſsen, die auf eine Alkoholsäule übertragen und gemessen werden kann. Eine oben offene Glocke ist an ihrem unteren Ende durch ein 2mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit dem unteren Ende eines Cylinders verbunden, welcher sich oben in ein langes und dünnes Glasrohr fortsetzt. Beide Gefäſse sind bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Darüber enthält der Cylinder bis zu einem bestimmten Punkt des Rohres, in welches er übergeht, gefärbten A. Die Gegenstände, deren D. bestimmt werden soll, werden in das Quecksilber der Glocke eingetaucht. Zu diesem Zweck befindet sich neben dem Apparat ein Stativ, an welchem eine eiserne Hand sich befindet, welche in das Hg eingesenkt werden kann. Der Punkt, bei welchem in diesem Falle der A. in dem Rohre steht, ist der Nullpunkt des Apparats. Um nun das D. einer Frucht etc. zu bestimmen, klemmt man diese in die eiserne Hand, taucht ein und liest an dem Glasrohre die Kubikzentimenter ab, welche dem Volum der Frucht entsprechen. Aus dieser Angabe und dem vorher bestimmten absoluten Gewicht folgt das D. (Diese von den Vff. ohne Abbildung des Apparates gegebene Beschreibung ist dem Ref. unverständlich geblieben, da sich aus dem Steigen des A. in dem Glasrohre nur dann das Volum berechnen lieſse, wenn gleichzeitig der Querschnitt der Glocke, in welche die Frucht eingetaucht wird, bekannt wäre.) (BPar. [3.] **2**. 196 bis 198. 29/8.) SACHSSE.

Fritz Blau, *Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren.* Die Verbrennung geschieht im offenen Rohr; an Stelle von körnigem Kupferoxyd wird Kupferdrahtnetz, welches 75 Drähte von 0,3 mm Durchmesser auf den Dezimeter enthält, angewandt. Solches Drahtnetz zerfällt nicht infolge der unter der Oberfläche eintretenden Oxydation und erfüllt das Rohr gleichmäſsiger, während körniges Kupferoxyd sich allmählich unten dichter ansammelt und oben einen freieren Raum läſst. Um die Erwärmung der Substanz zu regulieren, wird das Platinschiffchen, in welchem sich dieselbe befindet, mit einem Ansatz *e* mit dem Schlitz *f* versehen. Der hintere

Teil des Verbrennungsrohres ist mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch denselben geht das T-Rohr, dessen seitlicher Ansatz zur Luft-, bezw. Sauerstoffzuführung dient. Durch den horizontalen Schenkel *b* geht der Glasstab *c*, der so dick ist, dafs er eben noch ohne Reibung innerhalb *b* verschoben werden kann;

Fig. 65.

b ist mit *c* durch den überzogenen Kautschukschlauch verbunden. In den Glasstab *c* ist ein an seinem vorderen Ende *d* platt geschlagener und durch Ausfeilen zu einem Haken geformter Platindraht eingeschmolzen. Durch Vor- und Rückschieben des Schiffchens läfst sich die Erhitzung der organischen Substanz bedeutend besser regulieren, als durch Anzünden und Auslöschen von Gasflammen, Wegnahme von Kacheln etc. Auch werden die einzelnen Verbrennungen in kürzerer Zeit beendet. (MCh. **10.** 357—71. Wien. Laboratorium v. LIEBEN.) BODLÄNDER.

N. Bunge, *Anwendung der Kaolinkugeln und der Salet'schen Pipette bei der Gasanalyse nach Bunsen.* Zur Einführung flüssiger Reagenzien in das kalt[illegible] Rohr eignen sich Kugeln aus Kaolin besser als die von BUNSEN vorgeschlagenen Papiermaché- oder Kokeskugeln; sie sind leichter herzustellen und minder zerbrechlich

Fig. 66.

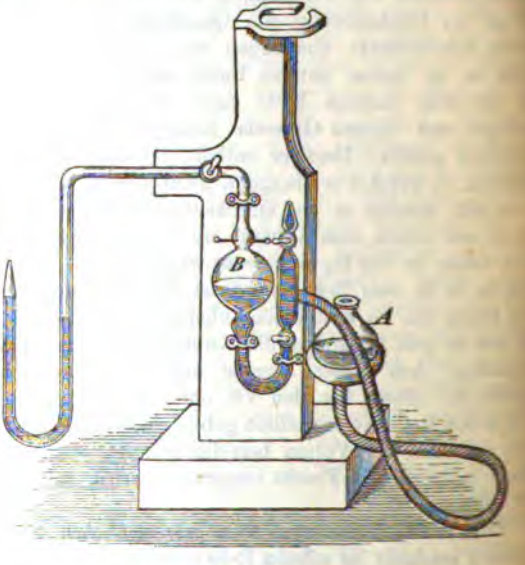


Fig. 67.

Man vermischt 3 Teile fein geschlämmtes und getrocknetes Kaolin mit 1 Tl. Ruß und wenig W., formt die M. zu einer Kugel, in die ein Platindraht eingelassen ist, und glüht sie zur Entfernung des Rufs am Gebläse; es hinterbleibt eine poröse und ziemlich widerstandsfähige Kugel, die bei Imprägnierung mit bezw. H_2SO_4, pyrogallus-

um Kali und Kupferchlorür 18,5 Volumteile Äthylen, 5—6 Tle. Sauerstoff, 2,7 Tle. absorbiert.

Zum Überführen des Gases aus einer Röhre in die andere bedient sich Vf. der DOYÈRE-SALET'schen Pipette. Da man jedoch bei Benutzung der DOYÈRE'schen ne und der SALET'schen Pipette nicht Röhren von mehr als 200 mm Länge enden darf, so benutzt Vf. beim Analysieren größerer Gasmengen Röhren, die in Fig. 66 am geschlossenen Ende erweitert sind.

Um die Anwendung sehr langer Eudiometer, bei denen das Füllen und Entleeren Gase einige Schwierigkeiten macht, zu umgehen, läßt Vf. die Explosion nicht Eudiometer, sondern in der SALET'schen Pipette vor sich gehen, an der er die lerung vornimmt, daß oberhalb *B* (Fig. 67) in die Erweiterung *x* Platindrähte geschmolzen werden, und daß darüber ein Hahn angebracht wird. Man führt Gase in die Pipette ein, schließt den Hahn oberhalb *B*, senkt das Gefäß *A*, um Druck des Gases in *B* zu vermindern, schließt den Hahn unterhalb *B*, läßt lodieren und öffnet den Hahn über *B*, um das Gas in die Meßröhre überzuführen. bei kann man allerdings keine Bestimmung des Volums des Wasserdampfes vor- men; man kann die Menge des Wasserdampfes aber aus dem nach der Explosion Gasgemenge verbleibenden Sauerstoff berechnen. (ZA. **28**. 457—66; KIJEFF. gust 1888.) BODLÄNDER.

J. S. C. Wells und **H. T. Vulte**, *Schema zum Nachweis und zur Trennung von ſiden, Cyaniden, Ferro- und Fericyaniden, Chloriden, Bromiden und Jodiden in mengen dieser Verbindungen.* Man kocht die angesäuerte Lsg. und prüft die mpfe mit Bleipapier auf H_2S; man fügt Natriumdicarbonat zu, destilliert bis zur ckene und fängt das Destillat in Kalilauge auf. Man prüft das Destillat auf nkalium und fügt nach Entfernung der Cyanide $CuSO_4$ zu, solange noch ein l. entsteht, und bis die Fl. blau oder grün wird u. filtriert. Im Nd. befinden sich Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, deren Ggw. man in der ursprünglichen Lsg. t Ferri- und Ferrosalzen ermittelt. Das Filtrat versetzt man mit einer konz. Lsg. n Eisenammoniakalaun, kocht und fängt die Dämpfe in Stärkelsg. auf. Nach ntfernung des Jods fügt man H_2SO_4 und verd. Permanganatlsg. zu und kocht, bis ch das Brom übergegangen ist, und prüft schließlich die Lsg. mit HNO_3 und lbernitrat auf Chlor. (Sch. **10**. 3; Anl. **14**. 169—70.) BODLÄNDER.

Max Müller, *Zur Sauerstoffbestimmung im Wasser.* Zahlreiche Unters. führten zu dem Resultate, daß in notorisch guten Wässern der O-Gehalt nur wenig oder nicht abnimmt, wenn es in völlig gefüllten und gut verschlossenen Flaschen Tage d Wochen lang stehen bleibt, während in schlechten Wässern schon nach wenigen gen ein starker Rückgang oder völliges Verschwinden zu konstatieren war. Vf. ließt daraus, daß die Ermittelung des gelösten Sauerstoffes im frischen und ige Zeit gestandenen W., natürlich in Verb. mit der Bestimmung der übrigen bstanzen wertvolle Schlüsse auf die Genußfähigkeit desselben zu ziehen gestattet. s Prinzip des Verfahrens, welches Vf. zur schnellen Bestimmung des O im W. wendet, ist folgendes. Löst man in dem zu untersuchenden W. etwas reines anganſulfat auf und läßt unter Luftabschluß einige Kubikzentimeter konz. Kali- er Natronlauge zufließen, so scheidet sich Manganhydroxydul ab, welches den lösten O schnell absorbiert. Bringt man nun abermals unter Abschluß der Luft nige Kubikzentimeter konz. HCl hinzu, in welcher einige Krystalle KJ gelöst nd, so wird unter diesen Umständen Cl frei, welches eine äquivalente Menge J scheidet, das dann in bekannter Weise titriert wird. Verfasser beschreibt zu esem Zweck einen sehr einfachen Apparat, der im wesentlichen aus einer großen, –3 l fassenden Flasche besteht, in welche man das W. füllt, dem man dann einen enau 1 g wiegenden Krystall von Mangansulfat zusetzt. Mittels eines Scheidetrichters,

welcher den die Flasche schliefsenden Stopfen durchsetzt, kann man dann die Kalilauge, sowie das in HCl gelöste KJ hinzutreten lassen. Selbstverständlich ist die Methode nur dann richtig, wenn in dem zu untersuchenden W. solche Substanzen abwesend sind, welche auch J abscheiden können. Wesentlich kommt hier nur die salpetrige Säure in Betracht. Ist diese vorhanden, so versetzt man eine gleich grofse Menge W., wie man sie zur O Bestimmung nimmt, mit HCl und KJ und titriert das ausgeschiedene J, dessen Menge man dann bei dem Hauptversuche in Abzug bringt. (ChZ. **13**. 1188—90. 11/9.) SACHSSE.

G. Lunge, *Zur Schwefelbestimmung im Pyrit.* JANNASCH und RICHARDS haben (**89**. II. 56) die Methode von FRESENIUS, den Schwefel durch Aufschliefsen mit Soda und Salpeter zu bestimmen, den Vorzug gegeben vor der des Vf.'s., bei welcher der Pyrit mit Königswasser aufgeschlossen wird; bei letzterer Methode soll das Bariumsulfat immer mit Eisensulfat verunreinigt sein, das Resultat aber zu niedrig ausfallen, weil bei heftigem Glühen das Eisensulfat Schwefelsäure abgiebt. In der That findet bei der älteren Methode des Vf's. ein derartiger Fehler statt, wenn auch nicht in so grofser Höhe, wie JANNASCH und RICHARDS gefunden haben, weil diese den Nd. ungewöhnlich stark und lange glühten. Vf. hat aber schon 1881 (ZA. **19**. 419) angegeben, dafs man vor der Fällung der Schwefelsäure das Eisen mit NH_3 ausfällen mufs; damit aber keine Schwefelsäure mit dem Eisen gefällt wird, ist es nötig, dafs man einen Überschufs von Ammoniak verwendet und mit siedendem W. sorgfältig auswäscht. Prüfung des so erhaltenen Eisenniederschlages durch Schmelzen mit Soda ergab in zahlreichen Versuchen nur eine Spur von Schwefelsäure. Das neue Verfahren des Vf.'s ist ebenso genau, wie das von FRESENIUS, und hat noch den Vorzug, dafs Schwefel aus den dem Pyrit beigemengten Schwerspat, Bleiglanz, Gips nicht mitbestimmt wird, insbesondere aber, dafs die Ausführung der Methode eine weit schnellere und leichtere ist. (ZAng. **89**. 473—77.) BODLÄNDER.

P. Jannasch, *Über die Aufschliefsung von Sulfiden, wie: Bournonit, Rotgültigerz u. s. f. in einem mit Brom beladenen Luftstrome.* Verdünnter Bromdampf zersetzt Sulfide, wie Bournonit, Rotgültigerz, ebenso vollkommen, wenn auch nicht so energisch, wie das Chlor. Das Verfahren ist so, dafs Luft durch einen DRECHSEL'schen Trockencylinder mit konz. Schwefelsäure, dann durch einen solchen mit 50 ccm Brom und hierauf durch ein 20 ccm langes Kaliglasrohr streicht, in welchem das Schiffchen mit der Substanz erhitzt wird. Schliefslich tritt der Gasstrom in die üblichen, mit einer gleichvolumigen Mischung von verd. Salzsäure (1 : 4) und Weinsäurelsg. (10%ig) beschickten Vorlagen ein. Der in der Vorlage verbleibende flüssige Bromschwefel wird durch Zusatz einer reichlichen Menge Brom und Erwärmen auf dem Wasserbade unter Umrühren leicht zers., und hierauf die Schwefelsäure, Antimon und Arsen in der bekannten Weise bestimmt. Zur Bestimmung der im Bromstrome nicht flüchtigen Anteile, Blei-, Kupfer- und Silberbromid etc., wird mit HNO_3 in der Wärme behandelt, die in Lsg. gegangenen Blei, Kupfer und Nickel werden wie üblich getrennt, das unl. Gemisch von Bromsilber und Gangart mit verdünnter Cyankaliumlsg. behandelt, woraus ersteres mit Salpetersäure gefällt und schliefslich als solches bestimmt wird. Die Methode der Aufschliefsung mit Brom sichert einen regelmäfsigen Gasstrom, erlaubt das Arbeiten an einem offenen Platze und bietet auch noch den Vorteil, dafs die Bromide des Eisens und Zinks bei gelindem Erhitzen so gut wie nicht flüchtig sind. Die erhaltenen Resultate sind vorzüglich (gefunden bei Bournonit im ganzen 99,5%, bei Pyrargyrit 99,83%). Zur Anwendung mufs das Brom frei von Schwefelsäure, und im Falle der Bestimmung von Silber auch frei von Chlor sein, in welch letzterem Falle das Brom durch Schütteln mit Bromkalium zu reinigen ist. (Jpr. **40**. 230—32. 20/8. Göttingen. Univ.-Lab.) WACHTER.

P. Jannasch, *Bemerkung über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart*

von Eisen. Die Bemerkung des Vf's. und RICHARDS (Jpr. [2.] **39**. 321), daſs die LUNGE'sche Methode der Bestimmung des Pyrits zu verwerfen sei, bezieht sich auf die ältere Methode, während die neuere Methode LUNGE's, welche in der Technik überall eingeführt ist, und bei welcher das Eisen vorher in mäſsiger Wärme mit einem geringen Überschusse von Ammoniak ausgefällt wird, völlig genau ist. Die nach LUNGE's Methode und nach Vf's. neuer Methode bei Bestimmung eines Pyrits gewonnenen Zahlen zeigen eine Differenz von nur 0,15%. (Jpr. **40**. 236. 20/8. Götting. Univ.-Lab.) WACHTER.

P. Jannasch, *Über eine Methode der Pyritanalyse.* Da die Aufschlieſsung des Pyrits sowohl mittels des Bromstromes als auch mittels letzterem und Salpetersäuredämpfen nicht zu günstigen Resultaten führte, schloſs Vf. das Brom vollständig aus und arbeitete nur mit einem Salpetersäuredämpfe enthaltenden Luftstrome. Aus einem Gasometer geht Luft durch konzentrierte Schwefelsäure und durch eine mit etwa 50 ccm starker rauchender Salpetersäure gefüllte DRECHSEL'sche Flasche, hierauf durch ein Kaliglasrohr, welches in einem kurzen Verbrennungsofen liegt, das mit Pyritpulver gefüllte Schiffchen enthält und in eine 100 ccm Bromwasser enthaltende tubulierte Vorlage mündet. An diese schlieſst sich eine PELIGOT'sche Röhre mit 40 ccm Bromwasser, welcher schlieſslich noch ein Zylinder mit destilliertem W. folgt. Es wird zunächst ein Luftstrom (150—200 Blasen per Minute) durchgeleitet, sodann die Substanz von hinten nach vorn erhitzt, der vordere Teil des Glasrohres erwärmt, immer stärker erhitzt, dabei aber möglichst eine Sublimation von Schwefel vermieden. Die Rk. dauert ca. eine $^3/_4$ Stunde, worauf nach Ausschaltung des HNO_3-Zylinders in langsamem Luftstrome erkalten gelassen wird. Zum Schluſs wird bei vorgelegten Kacheln kräftig geglüht. Die in der Vorlage vorhandene Schwefelsäure wird nach Verdampfen des überschüssigen Broms wie gewöhnlich gefällt und das etwa vorhandene Bariumnitrat durch Behandeln mit Salzsäure entfernt. Die Salpetersäure kann auch durch vorheriges Verdampfen entfernt werden. Das im Schiffchen befindliche Eisenoxyd wird mittels konzentrierter Salzsäure gelöst und wie gewöhnlich bestimmt. Die Methode gab vorzügliche Resultate und dürfte besonders dann anzuwenden sein, wenn der Pyrit Beimengungen enthält, welche die Anwendung von direkten Lösungsmitteln erschweren, dagegen die Austreibung des Schwefels auf trockenem Wege gestatten. (Jpr. **40**. 233—35. 20/8. Göttingen. Univ.-Lab.). WACHTER.

P. Jannasch, *Über die Aufschlieſsung des Pyrits im Sauerstoffstrom.* Eine wesentliche Verbesserung der Aufschlieſsung und Bestimmung des Pyrits beruht auf dem Verhalten des letzteren, im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur sich vollständig zu zersetzen. Vf. benutzt den bei Aufschlieſsung im Luftsalpetersäurestrom angewendeten Apparat, nur mit dem Unterschiede, daſs der Luftgasometer durch einen mit Sauerstoff gefüllten ersetzt wird, und die Flasche mit Salpetersäure ganz wegfällt. Aufserdem ist der die Verb. von dem Trockenzylinder mit dem Verbrennungsrohr herstellende, bewegliche Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn verschlieſsbar. Die Erhitzung der Substanz wird im Anfang sehr vorsichtig reguliert, indem zunächst mit der hintersten einen Zoll hohen Flamme begonnen wird, und wartet man erst das in der ganzen M. auftretende Erglühen ab, ehe man weiter erhitzt. Hinsichtlich der Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes rechnet man ca. 200 Blasen auf die Minute. Letzterer wird auf Momente durch Schlieſsen des Quetschhahnes unterbrochen, wenn in der Vorlage zu groſse Mengen qualmender Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach ca. einer halben Stunde wird eine viertel Stunde lang möglichst stark geglüht, hierauf im Sauerstoffstrom etwas erkalten gelassen, das Schiffchen aus der noch heiſsen Röhre entfernt, und schlieſslich in der Vorlage die Schwefelsäure bestimmt. Nach dieser Methode ausgeführte Schwefelbestimmungen erfordern nur 4—6 Stunden und bieten genügende Genauigkeit. Gefunden 52,27% Schwefel. Das im Schiffchen bleibende,

dunkelrot gefärbte Eisenoxyd löst sich bis auf die beigemengten Quarz- und Ganguteilchen klar auf. (Jpr. **40**. 237—38. 20/8. Göttingen. Univ.-Lab.). WACHTER.

G. Lunge, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* Vf. konstatiert zunächst, dafs die Kritik von JANNASCH u. RICHARDS (Jpr. **39**. 3[illegible] sich nur auf seine frühere Methode der Schwefelbestimmung im Pyrit beziehen könne und sich auch nach den neuesten Mitteilungen JANNASCH selbst von der Genauigkeit der neueren Methode (1881) des Vf.'s überzeugt habe. Nach letzterer Methode wird die mäfsig warme Fl. mit einem nicht zu grofsen Überschufs von Ammoniak versetzt, 10 Minuten lang stehen gelassen, dann filtriert und auf dem Filter der Nd. mit k. W. unter fortwährendem Aufrühren ausgewaschen. Bei diesem Verfahren hält das Eisenhydroxyd keinen Schwefel zurück. Es wird ausdrücklich gewarnt, den Überschufs des Ammoniaks nach dem Fällen durch Kochen zu entfernen, da hierbei stets erhebliche Mengen Ferrisulfat zurückbleiben. Diese Methode der nassen Aufschliefsung ist ebenso genau, wie die von FRESENIUS angegebene (Differenz 0,1%) und liefert schnellere Resultate. Auch erfordert sie weniger Geschicklichkeit und hat noch den Vorzug, dafs im Falle des Vorkommens von Schwerspat und Bleiglanz deren Schwefel nicht mit bestimmt wird. Schliefslich bemerkt noch Vf., dafs auch seine kürzere Methode wegen ihrer Schnelligkeit für den täglichen Gebrauch ausreichend genaue Resultate liefert, indem die Differenzen gegen die beiden anderen genauen Methoden nur 0,17, bezw. 0,19% betragen. Bei Käufen und Verkäufen gröfserer Posten ist aber die neuere Methode des Vf. vorzuziehen. (Jpr. **40**. 239—43. 20/8. Zürich. techn. chem. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

Walter M. Stein u. **Paul W. Schwarz**, *Beitrag zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation.* Um das während des Kochens mit Kali- oder Natronlauge leicht eintretende Hinüberschleudern von Fl. zu verhindern, ist nach den Vff. die in Fig. 68 abgebildete Einrichtung sehr geeignet. Auf den Destillierkolben *A* wird ein birnförmiges Gefäfs *B* gesetzt, in welches das zum Kühlrohr führende Glasrohr *e* hineinragt. Dasselbe ist am unteren Ende etwas verengert u. zur Seite gebogen und hat in verschiedener Höhe drei seitliche Löcher. Im Verlaufe der Destillation sammelt sich sehr bald am unteren Ende des birnförmigen Aufsatzes *B* eine kleine Menge kondensierter Wasserdämpfe an, welche die fernerhin emporsteigenden Dämpfe waschen; ebenso schliefst sich bald das verengerte Ende von *e* durch einen Tropfen, und die Dämpfe werden genötigt, von der Seite her durch die Löcher in *e* einzutreten. Sollte trotzdem infolge von Stofsen der Lauge hier und da ein Tröpfchen Fl. in *e* hineingeschleudert werden, so fliefst es harmlos nach unten aus, da infolge der mehrfachen Öffnungen in *e* kein Druck entstehen kann, welcher eingetretene Fl. emporzuheben und nach dem Kondensator überzupressen im Stande wäre. — Ein weiterer Vorzug besteht in der Anwendung des Absorptionsgefäfses *D*. Es ist ein ERLENMEYER'scher Kolben mit in mittlerer Höhe

Fig. 68.

angesetztem, senkrechtem Rohre *f*, welches mit Glasfragmenten gefüllt u. oben durch einen durchbohrten Kork abgeschlossen wird, der ein enges, an beiden Seiten offenes Glasröhrchen trägt. Der Kolben faſst bis zum seitlichen Ansatz etwa 250 ccm, also vollauf genügend für eine Destillation. Die vorzuschlagende Säure wird durch *f* eingeführt, und die von den Glasscherben zurückgehaltene kleine Menge genügt reichlich, um die Spuren von Ammoniak, welche nicht durch das kondensierte W. absorbiert u. in die am Boden von *D* befindliche Hauptmenge der Säure geführt werden, festzuhalten. Man titriert natürlich direkt im Absorptionsgefäſs, u. gestattet der kleine Rückhalt von Säure in *f*, daſs man im Zusatz von Alkali anfangs nicht allzu vorsichtig zu sein braucht. (ZA. **28**. 428—31.) ARENDT.

M. Haupt, *Die quantitative Bestimmung des Kupfers auf maſsanalytischem Wege.* Das Verfahren beruht darauf, daſs eine Lsg. von Kupfer mit Jodkalium sich nach der Gleichung: $2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + 2J$ umsetzt, man also aus der Menge des ausgeschiedenen Jods das Kupfer berechnen kann. Man versetzt die Cu-Lsg. (1 : 100 etwa) mit Jodkalium, fügt Zinkjodidstärkelsg. als Indikator hinzu, bindet das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$Normalthiosulfatlsg. u. berechnet aus dem Verbrauch an letzterem den Kupfergehalt durch Multiplikation mit dem Faktor 0,00635. Das Titrieren nimmt man am besten in einer Porzellanschale vor. Liegt eine Legierung von Cu, Zn, Sn und Pb vor, so wird diese (1—2 g) in konz. HNO_3 gel., die Lsg. mit W. auf 100 g verd.; das Zinn scheidet sich als Metazinnsäure aus, die überstehende Lsg. wird zu einem bestimmten Teil klar abgegossen, die Salpetersäure mit reinem $CaCO_3$ abgestumpft, mit HCl ein Überschuſs des Carbonats entfernt, so daſs eben schwach saure Rk. vorherrscht, nunmehr Jodkalium zugefügt und schlieſslich das Jod, wie oben angeführt, zurücktitriert. Ist Nickel vorhanden, so wird dieses zunächst vom Kupfer getrennt. Man löst die Legierung in HCl unter Zusatz von HNO_3, verdampft den Säureüberschuſs und löst die Chloride in ca. 50 ccm W. auf. Jetzt setzt man das doppelte Gewicht der Legierung reinen Weinstein zu, erwärmt u. fügt nach u. nach alkoh. Kalilauge so lange zu, bis der erst gebildete Nd. sich wieder gelöst hat. Nach dem Erkalten kocht man mit Traubenzucker; das Kupfer fällt als Oxydul, letzteres wird filtriert, in h. verd. HNO_3 gelöst u. nun in der beschriebenen Weise bestimmt. Bei Ggw. von Eisen wird das Cu mittels Platin u. Zink mit niedergeschlagen. (PCH. **30**. 509—12. 29/8. Varel.) PROSKAUER.

Ed. Ritsert, *Schmelzpunktbestimmungen.* Vf. giebt für pharmazeutische Kreise eine Beschreibung des allgemein üblichen Verfahrens der Schmelzpunktbestimmung in Kapillaren. (PZtg. **34**. 551.) BODLÄNDER.

Georg Roch, *Salicylsulfonsäure als Eiweiſsreagens.* Die Säure $C_6H_3(OH)(SO_3H)(CO_2H)$ giebt mit Eiweiſs einen flockigen Nd., und die Ausfällung des Eiweiſs ist eine vollständige. Noch Lsgg. mit 0,005% Eiweiſs geben eine schwache Trübung, die sich mit der Zeit verstärkt. Weder in normalem Harn, noch in Lsgg. von Pepton, Traubenzucker, Harnstoff, Harnsäure ruft die Säure Trübung oder Fällung hervor. (PCH. **30**. 549—50. Dresden.) BODLÄNDER.

M. Goeldner, *Zur Farbenreaktion des Cocaïn. mur.* Vf. ist durch SCHACHT u. FRÖHLICH aufmerksam gemacht worden, daſs die Resorcinschwefelsäurerk. (**89**. II. 515) nicht bei allen Handelssorten eintrete, und hat auch in der That diese Beobachtung an einer Reihe von Präparaten von BOEHRINGER, GEHE, JAFFÉ, DARMSTAEDTER und SCHERING, sowie von RIEDEL bestätigt gefunden. Das Cocaïn von MERCK nahm dagegen die bekannte blaue Farbe an. (S. Referat von HIRSCHSOHN.) (PZtg. **34**. 500. 17/8. Moabit. Städt. Krankenhaus.) PROSKAUER.

E. Hirschsohn, *Zur Farbenreaktion des Cocaïnum muriaticum.* Die GOELDNER'sche Resorcinrk. (**89**. II. 515) gelang dem Vf. nur bei dem Nitrat des Cocaïns, während andere Salze — das Hydrochlorid, Sulfat, Salicylat, Tartrat und Citronat —

nur eine Gelbfärbung, aber nicht eine Blaufärbung gaben. Daraus schliefst Vf., dafs zum Zustandekommen der Rk. die Ggw. von Salpetersäure notwendig sei; es entstand auch bei allen vorliegenden Mustern die Blaufärbung, sobald der Mischung von Resorcin und konz. H_2SO_4 einige Körnchen Kaliumnitrat zugesetzt worden waren. Da aber auch ohne Cocaïn in diesem Falle die Färbung eintritt, so ist die GOKLDNER'sche Rk. als eine für Resorcin, bezw. Salpetersäure charakteristische anzusehen. (PRu. **28**. 518—19. 13/8.) PROSKAUER.

Paul Gutzkow, *Farbenreaktionen einiger Phenole und ihre Verwendung für die quantitative Analyse.* In konz. H_2SO_4 gelöste Phenole geben auf Zusatz von einer Spur salpetriger Säure Farbenreaktionen; da deren Intensität durch die bei Zufügung von W. auftretende Temperaturerhöhung gemindert wird, so läfst Vf. auf das Gemisch von H_2SO_4 mit Phenolen nicht eine wss. Lsg. von Kaliumnitrit, sondern den Dampf von Amylnitrit einwirken. Carbolsäure giebt eine blaue Färbung, die bei Zusatz von W. in Blaurot, resp. Violettrot übergeht; schüttelt man die verd. Fl. mit Ä. aus, so nimmt dieser eine gelbe Färbung an. Thymol giebt eine blaue Färbung; auf Zusatz von W. scheidet sich ein violetter Farbstoff aus, der von Ä. mit blaustichig roter Farbe aufgenommen wird. Resorcin bewirkt lasurblaue Färbung und auf Zusatz von W. rotbraune Abscheidung, die von Ä. mit gelber Farbe aufgenommen wird. Macht man die Fl. alkalisch, so erhält man violette Färbung mit ziegelroter Fluoreszenz; der fluoreszierende Farbstoff wird von einem Gemische aus gleichen Gewichtsteilen A. und Ä. aufgenommen, während die untere Schicht blaue Farbe zeigt. (PZtg. **34**. 559—60.) BODLÄNDER.

Calixte Ferrier, *Untersuchung des Palmen- und Copraöles.* Die Fettsäuren aus dem Öle von Elaeis guineensis und von Cocos nucifera neutralisieren eine gröfsere Menge Alkali, als die der anderen Öle und Fette; zwischen den flüssigen und den festen Bestandteilen der Fettsäuren besteht kein grofser Unterschied. Betrachtet man die Fettsäuren eines Öles als einen chemisch einfachen Körper, so würde den Fettsäuren des Palmen- und des Kokosnufsöles die Formel der Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, denen der anderen Öle die Formel der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, oder der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, zukommen. Um diese Unterschiede zur Erkennung von Verfälschungen zu benutzen, verseift man 30 g des Öles mit Ätznatron in der Kälte, kocht die Seife eine Stunde lange auf, zersetzt sie mit H_2SO_4, wäscht die Fettsäuren mit 200 ccm h. W., filtriert und trocknet bei 110°. Ob die Verseifung eine vollständige ist, prüft man, indem man einige Tropfen der Fettsäuren in 90—92%ig. A. gieſst; die Lsg. mufs klar bleiben und darf sich auch auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak nicht trüben. Man l. 10 g der Fettsäuren in A. und titriert mit Normalkalisg. unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Es verbrauchen 10 g der Fettsäuren von Palmenöl 21,8 ccm, Kokosnufsöl 23,6 ccm, Baumwollsamenöl 18,4 ccm, Arachisöl 17,8 ccm, Olivenöl 18,0 ccm, Sesamöl 17,7 ccm, Talg 17,6 ccm, Schweinefett 17,4 ccm, Harz 13,2 ccm Normalkalilauge. Die Ggw. von Butter-, Caprin- und Caprylsäure giebt zu keinen Fehlern Veranlassung; durch sehr langes Auswaschen kann man den Titer der Fettsäuren von Palmen- und Kokosöl nur sehr wenig erniedrigen. Um zu erkennen, ob, wenn der Titer der Fettsäuren gleich dem der Palmenölsäuren ist, nicht eine Vermischung von Kokosöl mit einem der Öle von niedrigerem Titer stattgefunden habe, unterwirft man die Fettsäuren der trockenen Destillation. Palmenöl und Kokosöl enthalten nur Spuren von Ölsäure oder anderen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$, geben also bei der Destillation nur unbedeutende Mengen der Säuren der Oxalsäurereihe, während die Fettsäuren der anderen Öle viel Sebacylsäure entwickeln. Man destilliert 40 g der Fettsäuren, bis man 35 g Destillat gewonnen hat, wägt von diesen 30 g ab, wäscht sie dreimal mit je 100 ccm h. W., dampft die Waschwässer bis auf 50 ccm ein und läfst erkalten. War nur Palmen- und Copraöl zugegen, so ist die Fl. nur schwach sauer; stammten die Fettsäuren aus anderen Ölen,

so scheidet sich Sebacylsäure in Nadeln aus, und man kann deren Menge bestimmen, wenn man die Fl. mit Ammoniak alkalisch macht und durch Zufügung von Chlorcalcium das Kalksalz der Sebacylsäure fällt und wägt. Dadurch gelingt es, festzustellen, ob in einem Öle, dessen Fettsäuren den Titer der Fettsäuren des Palmenöles haben, reines Palmenöl oder ein Gemisch von Copraöl mit anderen Fetten vorliegt. (Msc. **34**. 1074—77.) BODLÄNDER.

E. Hirschsohn, *Über den Nachweis des gewöhnlichen Terpentins im Lärchenterpentin.* Zum Nachweise von Verfälschungen venetianischen Terpentins mit gewöhnlichem hat Vf. die Bestimmung der Säurezahl, der Verseifungszahl, der Differenz beider, d. h. der Esterzahl oder das Verhältnis der Säurezahl zur Esterzahl zu benutzen versucht. Es fanden für fünf Sorten gewöhnlichen und 16 Sorten Lärchenterpentin folgende Schwankungen statt:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl zu Esterzahl
Gew. Terpentin	100,52—130,69	3,55— 9,60	105,38—136,15	1 : 0,03—1 : 0,08
Venet. „	66,52— 74,83	30,20—50,81	102,97—122,27	1 : 0,4 —1 : 0,7 .

Die grofsen Schwankungen, namentlich der Säurezahlen, lassen noch Verfälschungen mit 30% gewöhnlichen Terpentins nicht mit Sicherheit erkennen; doch giebt immerhin die Verhältniszahl von Säuren zu gebundenen Säuren einen gewissen Anhalt. Bessere Resultate erhält man, wenn man 1—2 g des zu prüfenden Terpentins im Reagensglase mit 5—10 ccm NH_3, D. 0,96, übergiefst und das Terpentin mittels eines Glasstabes möglichst zu verteilen sucht; bei reinem venetianischen Terpentin wird der Rückstand allmählich halbfest, und die Fl. bleibt fast klar. Ist dagegen gewöhnlicher Terpentin zugegen, so verteilt er sich viel rascher und es entsteht bei gröfseren Mengen des Verfälschungsmittels eine milchige Mischung. Man kann so Beimengungen von 20%, und bei einiger Übung auch von nur 10% erkennen. Übergiefst man ferner 1 g Terpentin mit 3 g 80%ig. A. und schüttelt, so entsteht beim Lärchenterpentin eine fast klare Lsg., beim gewöhnlichen dagegen nicht, und es scheidet sich nach kurzer Zeit über die Hälfte des angewandten Terpentins ab; es lassen sich nach dieser Methode Beimengungen von 30% gewöhnlichen Terpentins und darüber erkennen. (PRu. **28**. 561—67.) BODLÄNDER.

Alfred Hasterlik, *Kritische Studie über die bisherigen Methoden zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine.* Die Arbeit enthält eine ausführliche Aufführung der bisher auf diesem Gebiete vorhandenen Arbeiten und eine Darlegung des Standes der Frage. Die vom Vf. auf Grund experimenteller Unterss. erlangten Erfahrungen führten ihn dazu, für die Prüfung des Weines auf fremde Farbstoffe, folgende Grundsätze festzustellen: I. Es ist von vornherein von der Anwesenheit einer Reihe thatsächlich unbenutzter, weil nicht brauchbarer Materialien vollkommen Abstand zu nehmen, dagegen den erwiesenermafsen verwendeten Farbstoffen der Heidelbeere, Malve, Phytolacca, Hollunderbeere und den Teerfarben doppelte Aufmerksamkeit zuzuwenden. II. Für die *Klasse der vegetabilischen Farbstoffe* sind alle bis jetzt empfohlenen chemisch analytischen und optischen Methoden unzuverlässig, wenn es sich um gleichzeitige Ggw. von reinem Rotweinfarbstoff handelt. Blofs für den Farbstoff der Kermesbeere ist auch in diesem Falle ein rotvioletter Bleiacetatnd. beweisend, zu seiner weiteren Bestätigung kann die Rk. mittels Ätzbaryt, wobei Ausscheidung blauer, bezw. violetter Flocken erfolgt, dienen. Wenn Verdachtsgründe auf gefärbten Weifswein vorliegen, dann können mit einiger Vorsicht die Farbe der Bleindd. — für Phytolacca unbedingt — und das Verhalten gegen Ätzkalk einiger Massen zur Orientierung dienen. Heidelbeerwein wird durch Bleiacetat blau, Malvenwein grün, mit Phytolacca gefärbter Wein rotviolett. Die Ätzkalkprobe ist folgende: 20 ccm Wein werden in einem Spitzglase mit 1—2 Messerspitzen Ätzkalk versetzt u.

ruhig stehen gelassen. Bei Ggw. von Heidelbeerfarbstoff, schlägt die Farbe erst nach geraumer Zeit in dunkelblau um, Malvenwein färbt sich sofort grün. Nur diese fortige Farbenänderung ist von Wert, da die Pflanzenfarbstoffe ebenso der Rotfarbstoff mit Kalk nach längerem Stehen fast einheitliche Veränderungen zeig Der Spektralapparat ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von reinem Rotweinfarb unbrauchbar.

Für den *Nachweis von Teerfarben* kann als gute Orientierungsprobe die Pfl probe bei Ggw. von Kaliumdisulfat, welche ARATA (87. 583. 702) vorgeschlagen h dienen, wobei Vf. bemerkt, dafs die Gruppenrkk. nicht immer zutreffend seien, s dern es ist eine Farbenänderung des amylalkoh. oder wss. Rückstandes bei tupfen mit konz. H_2SO_4 blofs als ein weiterer Beweis für die Anwesenheit von T farbstoff, welche eine starke Färbung der Wolle u. ihr Verhalten gegen NH_3 zu keinesfalls aber als ein sicheres Gruppenreagens aufzufassen. Wird die Wolle nach d Übersättigen rein grün, so lag reines Material vor. III. Eine weitere Orientier bietet das Filtrat vom Bleiacetatnd., wenn es gefärbt erscheint. Hierbei empfi es sich, basisches Salz zu wählen, da dieses alle Wein- und die ev. vorhand Pflanzenfarben niederschlägt.

IV. Als fernerer Nachweis einer Farbstofffälschung dient die von der Reic kommission (84. 652) vorgeschlagene Probe, für welche man 100 ccm Wein, 30 Ä., und für die ammoniakalische Probe noch 5 ccm NH_3, ferner cylindrische Gef von ca. 30 cm Weite und 150 ccm Inhalt verwenden soll. In solchen trennen die Schichten leichter, als in bauchigen Gefäfsen. Man filtriere die äth. Lsg. (30 c nicht, sondern gieſse dieselbe nur ab, da Spuren von Fuchsin vom Filter zurück halten werden können. Die äth. Lsg. dunste man in einem weifsen Porzellanna chen über einem 5 cm langen Faden rein weifser Wolle ein. Man soll auch an den Rändern der Schale sich abscheidenden Teile durch Wiederlösen und U schwenken in den Faden hineinbringen. Ist der Wein frei von Teerfarben, so bl der Faden weifs; der Faden, über den der äth. Auszug des nicht mit NH_3 versetz Weines verdunstet ist, ist etwas bräunlich mifsfarben geworden. Fuchsin aber gi sich dadurch zu erkennen, dafs sich aus der völlig farblosen NH_3-Ätherlsg. be Verdunsten die schöne rote Farbe wieder herstellt und auf der Wollfaser fixi läfst. — Die Schüttelprobe mit HgO ist auszuführen für: Fuchsin S, Bordeauxrot Roccelin, Purpurrot, Croceïn BBB, Biebrichrot, Ponceau R, B, Orange R, RR, RI Orange II, Tropeolin M, Tropeolin II, Gelb I, Dinitronaphtolgelb, Gelb NS, Con rot, Amarantrot, Orseïlleextrakt I und 2B, Benzopurpurin, Biebricher Scharl Hefspurpur (VNa 1886. 80): 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g HgO ei Minute lang geschüttelt und nach dem Absetzen durch ein 3—4 faches angefeuchte Filter filtriert. Dieselbe Operation ist mit einer zweiten Portion nach einmalig Aufkochen vorzunehmen. Zeigt sich in diesem Falle das Filtrat trübe, so ist d ein Zeichen, dafs zu wenig geschüttelt oder aufgekocht oder absetzen gelassen wur aber es ist dies keineswegs die Folge einer Farbfälschung. Ein klares, aber gefärb Filtrat ist dagegen für den Nachweis von Teerfarben erweisend. Ist das Filtrat fa los, dann kann trotzdem fremder Farbstoff vorliegen, und zwar aus der Reihe de jenigen, welche gleichzeitig mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen werden (v CAZENEUVE 86. 172). Bei Safranin, Chrysoidin, Chrysoin, Methyleosin, Gelb II Rot NN, Rot I, Ponceau RR hängt es wiederum von den Mengenverhältnissen ab in denen sie angewendet werden, da diese Farbstoffe zum Teil vom HgO zurückge halten werden.

V. Eine weitere Probe ist genau nach Einhaltung der für die Ätherprobe ge gebenen Verhältnisse mit Amylalkohol auszuführen, und zwar ist sowohl der rein Wein, der angesäuerte und alkal. Wein zu prüfen, entsprechend den verschieden artigen Löslichkeitsverhältnissen der Farbstoffe. Auf 100 ccm Wein genügen 30 ccm

ylalkohol. Geht vom ursprünglichen Wein viel Farbstoff in den A. über, so ist Wein jedenfalls verdächtig. Ein Ausfärben auf Wolle, das Verhalten des amyl- l. Rückstandes oder seiner nochmaligen Ausschüttelung mit W., sowie die Farben- nderung beim Versetzen mit NH_3 sind in diesem Falle entscheidend. Absolute erheit für die Ggw. eines Teerfarbstoffes ist gegeben, wenn der alkal. Wein eine rbte Ausschüttelung mit Amylalkohol giebt. Da beim angesäuerten Wein neben fremden Farbstoff auch Weinfarbstoff in den Amylalkohol übergeht, so schüttelt n den Teerfarbstoff aus der amylalkoh. Lsg. mit W. aus. Liegen nicht zu geringe gen künstlicher Farbstoffe vor, dann ist die Probe nach ARATA und das Filtrat Bleiacetat ein guter Fingerzeig, ob überhaupt Teerfarben vorliegen.

Bei gewissen Farbstoffen (Fuchsin oder Fuchsin S, sowie Amidoazofarbstoffen CH_3-Gruppen in Amid, z. B. Helianthin) ist das Spektrum charakteristisch; n ist die Empfindlichkeit der spektroskopischen Probe nur für Fuchsin u. Fuchsin ine aufserordentliche, weniger geeignet für die gröfsere Anzahl anderer Farbstoffe. selbe wird sich als Kontrolle da verwenden lassen, wo wir aus der Farbe der auf vorliegende fremde Farben schliefsen, also im Filtrate vom HgO-Nd., in wss. Ausschüttelung der Amylalkohollsg. nach ARATA, im Filtrate vom Bleind. etc. Tabellen über die Rkk. der Farbstoffe schliefsen die Arbeit. (Mittl. pharm. Inst. ngen. 2. Heft. 51—124.) PROSKAUER.

Eduard Ritsert, *Methacetin, seine Unterscheidung von Phenacetin und Acetanilid.* Zur Unterscheidung der drei Verbb. und Erkennung ihrer Mischungen eignen n die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Rkk. (vergl. auch WELLER, II. 343):

	I. 0,1 g Substanz mit 1 ccm kons. k. HCl	II. Zu Lsg. I ein Tropfen konz. HNO_3 zuges.	III. Lsg. I. gekocht, erkaltet u. verd. mit 3 Tropf. dreiproz. Chroms.-Lg.	IV. 0,1 Substanz mit 5—6 ccm k. HCl u. 1 ccm 3% ig. Chromsäurelsg.	V. 0,1 Substanz mit 1 ccm KOH gek., erkaltet u. mit 5-8 Tr. $KMnO_4$ vers.
Äthacetin	löslich	allmählich rotbraun	blutrot	sofort grün	alsbald braungelb
Phenacetin	unlöslich	allmählich gelblich	blutrot	gelb, nach einigen Minut. grün	dunkelgrün
Acetanilid	löel., fällt aber gleich wieder aus	farblos bleibend	gelb	gelb, erst nach mehreren Stund. grün	dunkelgrün, dabei Carbylamingeruch

(Arch. Pharm. 234. 546 - 47.) BODLÄNDER.

W. Eschweiler, *Zur Bestimmung des Formaldehydes durch Titrieren mit Ammoniak.* LÖSEKANN's Berechnung (**89.** II. 303), wonach zu berücksichtigen ist, fs beim Zurücktitrieren auch das aus dem Formaldehyd entstandene Hexamethylamin Säure verbraucht, darf nur bei Verwendung von Methylorange oder Kochenille Anzeiger verwendet werden, nicht aber beim Gebrauche von Lackmus und Phenolphtaleïn, welche beide auch bei Ggw. von Hexamethylenamin mit Säure sofort anschlagen. Kongorot und Tropaeolin verhalten sich wie Äthylorange.

Bei Anwendung von etwa 1%igen NH_3 ist zur Umsetzung mit NH_3 übrigens ein- bis zweitägiges Stehen oder kurzes Erwärmen auf 100° notwendig. (B. **22.** 1929—30. 23/9. [25/7.] Hannover. KRAUT's Labor. der techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Fock, *Über die rheometrische Methode zur Bestimmung des Aschengehaltes in Zuckerprodukten.* Vf. hat die vor kurzem von E. REICHERT empfohlene Methode in Gemeinschaft mit PLATH einer näheren Unters. unterworfen. REICHERT benutzt das elektrische Leitungsvermögen der Zuckerlsgg., um daraus den Aschengehalt her-

zuleiten, wobei ein zuerst von KOHLRAUSCH angegebener Apparat benutzt wird. Vf. beschreibt den angewandten Apparat und bespricht die Grundlagen der Methode. Bekanntlich leiten die meisten organischen Substanzen, soweit sie nicht einen ausgeprägt sauren oder basischen Charakter tragen, den elektrischen Strom nur in sehr geringem Maſse. Im besonderen gilt dies auch von dem Rohrzucker. Enthält derselbe dagegen salzige Bestandteile, so leiten seine Lsgg. sehr wohl, und zwar um so mehr, je höher der Aschengehalt ist. REICHERT macht bei seinen Ausführungen zunächst die einfachste Annahme und setzt den Salzgehalt einer verd. Zuckerlsg. proportional dem Leitungsvermögen derselben. Wird letzteres mit k bezeichnet und mit π der Aschengehalt in 100 ccm der Normallsg., so muſste unter jener Voraussetzung das Verhältnis $\frac{\pi}{k} = Z$ konstant sein. Die von REICHERT in dieser Beziehung angestellten Verss. ergaben indes zunächst kein befriedigendes Ergebnis und führten in ihrer Fortsetzung zu dem Schlusse, daſs das obige Verhältnis Z, welches mit dem Namen Zähigkeit belegt wird, mit wechselnder Verdünnung der Zuckerlsg. stark abnimmt, und zwar in weit stärkerem Maſse, als bei reinen Salzlsgg. Dies führte schlieſslich zu den allgemeinen Gesetzen: 1. Die Zähigkeit Z einer jeden Zuckerlsg. läſst sich innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen darstellen durch die Gleichung: $Z = a\pi + b$, wo a und b Konstanten sind, und π den oben angegebenen Wert hat. 2. Die Zähigkeitsgleichungen der verschiedenen Zuckerlsgg. zeigen hinsichtlich der Konstanten a eine sehr groſse Verschiedenheit, besitzen dagegen nahezu angenähert dieselbe Konstante b. Als wahrscheinlichsten Wert für die Konstante b giebt REICHERT 0,845.

Auf die Konstanz dieser Gröſse b kommt bei der Entscheidung über die Zulässigkeit der REICHERT'schen Methode alles an, während die Konstante a sich durch Vergleichung der Lsgg. derselben Zuckerart von verschiedener Konzentration rechnerisch eliminieren läſst. Vf. zeigt nun, daſs unter den von REICHERT bestimmten Werten für die Konstante b recht ansehnliche Differenzen vorkommen, und daſs, wenn b nicht für alle Zuckerarten gleich ist, im Aschengehalt eines Zuckers ein Fehler resultiert, der absolut genommen desto gröſser ist, je mehr b in Wirklichkeit von dem angenommenen Werte abweicht, und je höher sich der Prozentgehalt an Aschenbestandteilen stellt. Zur weiteren Charakteristik der Gröſse b ist zu beachten, daſs die Zähigkeit $Z = \frac{\pi}{k}$ sich nur angenähert durch die Gerade $a\pi + b$ darstellen läſst, in Wirklichkeit dagegen einer Kurve entspricht. Rechnungsmäſsig müssen sich demnach schon für b bei ein und derselben Zuckerart verschiedene Zahlen ergeben, je nachdem die der Berechnung zu Grunde gelegten Werte Lsgg. von mehr oder minder groſser Differenz der Konzentration entsprechen, und besonders dürfte dies bei Zuckerarten von hohem Aschengehalt zutreffen. Zieht man deshalb verschiedene Zuckerarten in Betracht, so werden sich schon aus diesen Gründen, auch wenn die betreffenden aschefreien Zuckerarten ein gleiches und sehr geringes Leitungsvermögen besitzen sollten, dennoch für die einzelnen Zuckersorten verschiedene Werte von b ergeben.

In Erwägung aller Verhältnisse empfiehlt es sich, bei der Anstellung neuer Verss. zur Prüfung der Methode in der folgenden Weise vorzugehen. Man wird zunächst ermitteln, wie groſs sich das Leitungsvermögen der reinen Zuckerlsg. stellt. Man wird sodann untersuchen, wie weit die Zähigkeitslinien der Zuckersorten von einer Geraden abweichen können, und wie groſs sich hiernach die Inkonstanz von b gestaltet. Die Verss., welche Vf. angestellt, lehren nun zunächst das Resultat, daſs das Leitungsvermögen des wirklich reinen Zuckers für die Verhältnisse der Praxis als Null angenommen werden darf, u. daſs dasselbe zu keinem Bedenken gegen die REICHERT'sche Methode Veranlassung giebt. Was die Konstanz der Gröſse b anlangt, so

lehren die Versuchsergebnisse, daſs selbst bei konstanter Zus. der Asche gebenden Salze, sowie bei Ausschluſs aller leitenden, aber nicht Asche-gebenden Bestandteile diese Gröſse stark variieren kann. Sie schwankt bei ein und derselben Zuckerart, je nachdem man zur Bestimmung derselben Lgg. von gröſserer oder geringerer Konzentration wählt, um etwa eine Einheit in der ersten Stelle, u. zwar ist dieses Schwanken zunächst an und für sich unabhängig von der Gröſse des Aschengehaltes. Ferner zeigt sich noch die bemerkenswerte Thatsache, daſs b gleichmäſsig seinen maximalen Wert erhält, wenn zur Bestimmung desselben sowohl $^1/_{10}$ als eine $^1/_{20}$ Normallsg. Verwendung findet, und daſs dann auch bei Wahl dieser Konzentrationsverhältnisse die gröſste Übereinstimmung der Werte zu erzielen ist. Sieht man b für alle Zuckerarten als gleich an, so läſst sich der Aschengehalt rheometrisch nicht mit genügender Genauigkeit ermitteln. Beschränkt man dagegen die Methode auf Zuckerarten von geringem Aschengehalte, oder würde man sogar die Konstante b bei höherem Aschengehalte gröſser annehmen, so würde die Methode noch immer sehr wohl brauchbar sein können.

Bei der Entscheidung der Frage, ob die REICHERT'sche Methode den Bedürfnissen der Praxis entspricht, kommen aber noch die Handlichkeit, Bequemlichkeit und Schnelligkeit des Verfahrens in Betracht. Allgemein darf man wohl sagen, daſs die rheometrische Methode gegenüber der chemischen manchen Vorteil, aber auch wesentliche Nachteile aufzuweisen hat. Als Hauptvorteil wäre der Umstand anzuführen, daſs die Verbrennung des Zuckers, welche vielfach auf Schwierigkeiten stöſst, gänzlich wegfällt. Als Hauptübelstand kommt in Betracht, daſs die rheometrische Methode jedenfalls mehr Umsicht und Aufmerksamkeit von Seiten des Beobachters erfordert als die chemische Methode. Einstweilen dürfte demnach das REICHERT'sche Verfahren sowohl aus theoretischen als aus praktischen Gründen noch nicht in der Lage sein, auf dem Gebiete der Aschenbestimmung eine Umwälzung hervorzurufen. (ZRüb. 1889. 710—29. 30/8.) SACHSSE.

Ernst Hiller, *Tabelle zur Ermittelung von mehr als 10% Invertzucker in Produkten der Zuckerfabrikation.* Bei der Bestimmung von Invertzucker im Rohrzucker wirkt nicht allein der Invertzucker reduzierend auf die FEHLING'sche Lsg., sondern es tritt auch immer eine gewisse Menge Rohrzucker in die Rk. mit ein, und zwar um so mehr, je mehr Rohrzucker in dem zu untersuchenden Gemische enthalten ist. MEISSL hat untersucht, wie sich bestimmte Gemische von Rohr- und Invertzucker gegen FEHLING'sche Lsg. verhalten, und eine Tabelle aufgestellt, in der das Verhältnis von dem reduzierten Cu zu der Menge des Invertzuckers angegeben wird. Mit Hilfe dieser Zahlen oder Faktoren kann man dann leicht, wenn noch die Polarisation bekannt ist, die prozentische Menge von Invertzucker in einer zu untersuchenden Substanz feststellen. Indes hat sich MEISSL begnügt, die Faktoren nur für Gemische von Rohr- und Invertzucker von 99 : 1 bis 90 : 10 festzustellen. In neuerer Zeit hat sich das Unzulängliche dieser Tabelle fühlbar gemacht. Für reinen Invertzucker sind die betreffenden Faktoren von HERZFELD bestimmt worden, es handelt sich also darum, die Faktoren für einige dazwischen liegende Verhältnisse durch direkte Verss. zu bestimmen, da der Unterschied der Faktoren für die Verhältnisse von Rohr- zu Invertzucker von 90 : 10 und 0 : 100 immerhin ein noch ganz beträchtlicher ist. Vf. hat infolge dessen drei Versuchsreihen ausgeführt für die Verhältnisse von Rohr- zu Invertzucker auf 100 Gesamtzucker R : J = 20 : 80, 50 : 50 und 80 : 20 bei bestimmten Mengen von Invertzucker. Die dazwischen liegenden Glieder hat Vf. nach dem Gesetze der einfachen Proportionen ausgerechnet, da die Differenzen nur noch geringe waren. Vf. giebt die vollständige Tabelle, indem er die von HERZFELD gefundene Reihe für reinen Invertzucker als Anfangsglied setzt u. die ursprüngliche MEISSL'sche Tabelle hinten anfügt. (ZRüb. 1889. 734—38. 30/8.) SACHSSE.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmungen des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen.* Wie Vf. schon früher (**88.** 1633) angegeben hat, empfiehlt es sich nicht, im Wein die absolute Menge der Dextrose und der Lävulose zu bestimmen, weil die Gewichtsmenge der Zuckerarten durch die FEHLING'sche oder FEHLING-SOXHLET'sche Methode keine zuverlässige ist, und weil man weder das Reduktions-, noch das Rotationsvermögen der Lävulose genügend genau kennt. Besser ist es, die Menge der Lävulose oder Dextrose zu bestimmen, welche nicht als Invertzucker im Wein enthalten sind. Rotations- und Reduktionsvermögen des Invertzuckers kennt man genau; ein Überschuſs der einen oder der anderen Zuckerart läſst sich mit gröſserer Sicherheit feststellen, als die Gesamtmenge beider. Vf. neutralisiert zur Ausführung der Bestimmung genau mit NaOH oder KOH, verjagt den A., fügt wenig Bleiessig zu, so daſs das Filtrat noch von neutraler oder schwach saurer Rk. ist, füllt auf das ursprüngliche Volum auf, filtriert durch ein trocknes Filter und benutzt die Lsg. nach eintägigem Stehen für die optischen Beobachtungen, und nach entsprechender Verdünnung für die Titrierungen nach SOXHLET. Aus der durch Titrierung ermittelten Menge Zucker berechnet man das spezifische Drehungsvermögen unter der Annahme, daſs aller Zucker Invertzucker wäre nach der Formel $\alpha = \frac{\alpha_D^t \, l \, c}{100}$, worin α_D^t das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers für die Beobachtungstemperatur, t die Länge des Beobachtungsrohres in Dezimetern, und c die in 100 ccm des Weines enthaltenen Gramme reduzierenden Zuckers bedeuten; α_D^t ergiebt sich nach der Formel von GUBBE (ZZInd. 1884), $= -20{,}3 + 0{,}3041\,(t - 20) + 0{,}00165\,(t-20)^2$. Vergleicht man die so berechnete mit der wirklich beobachteten Drehung, so erfährt man, ob der in einem Most oder Wein enthaltene Zucker einen Überschuſs an Dextrose oder Lävulose enthält, oder ob er geradeauf Invertzucker ist. Diese Berechnungen gelten natürlich nur in Abwesenheit von Saccharose. Zur Begründung seines Verfahrens hat Vf. Versuche über den Einfluſs angestellt, den die einzelnen Manipulationen auf die Resultate der polarimetrischen Beobachtungen ausüben. Was den Einfluſs der Konzentration des Invertzuckers auf die Resultate anbetrifft, so fand Vf., daſs man bei Konzentrationen von weniger als 30 g in 100 ccm für praktische Zwecke bei den Berechnungen ohne weiteres ein und dasselbe spezifische Drehungsvermögen für Invertzucker anwenden kann; es ist α_D^{20} für Lsgg. mit 5 g in 100 ccm −19,75, für solche mit 30 g — 21,08. Wenn Lävulose neben dem Invertzucker im Wein enthalten ist, so läſst sich auch deren Überschuſs ohne Berücksichtigung des Einflusses der Konzentration auf das Drehungsvermögen der Lävulose bei Anwesenheit von 5—20 g dieser Zuckerart in 100 ccm berechnen; es ist α_D^{20} der Lävulose bei Ggw. von 5 g in 100 ccm −92,69, bei 20 g — 96,14. (ZAng. 1889. 477—86. Rom. Lab. Chim. Centr. d. Gab. d. R. d'Italia.) BODLÄNDER.

R. W. Bauer, *Über die Birotation der Arabinose und den Reduktionswert derselben gegen Fehling's und Sachsse's Lösung.* 1,5 g trockener Arabinose aus Kirschgummi wurden zu 15 ccm Lsg. bei +5° gebracht. Die eilige Ablesung im SOLEIL-SCHEIBLER'schen Apparate ergab:

$\alpha = 67{,}5$ woraus $[\alpha]_D = 116{,}75°$ nach 5 Stunden,
$\alpha = 63{,}0$ „ „ $= 108{,}75°$ zuletzt nach 36 Stunden,
$\alpha = 62{,}3$ „ „ $= 104{,}4°$, also Birotation.

Zur Ermittelung des Reduktionswertes gegen FEHLING'sche Lsg. (bereitet nach SOXHLET) wurden 0,7555 g zu 100 ccm gelöst. 12,45 ccm dieser Lsg. entsprachen 20 ccm FEHLING. 100 ccm FEHLING werden also reduziert durch 0,4303 g Arabinose, ein Reduktionsvermögen, welches nur wenig geringer is, als das der Dextrose (100 ccm

= 0,4753 g). Zur Titerstellung dieser Arabinose gegen alkal. Jodkaliumquecksilberlösung wurden 0,5 g zu 100 ccm gelöst. Zur Bereitung dieser SACHSSE'schen Lsg. wurden neuerdings verwendet 5,372 g $HgCl_2$ + 16,292 g KJ + 5 g KOH zu 500 ccm. 20 ccm SACHSSE entsprechen 17,5 ccm Arabinoselösung, 100 ccm somit 0,4375 Arabinose, dem Reduktionswerte für Galactose 0,4420 g am nächsten stehend. Die 0,5%ig. Arabinoselösung schmeckte noch deutlich süfs. (LVSt. **36**. 304. 5/9.) SACHSSE.

Johann Wortmann, *Über die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers neben erheblichen Mengen von Invertzucker und Raffinose.* Mittels der im nachfolgenden beschriebenen Methode glaubt Vf., alle drei Stoffe nebeneinander für technische Zwecke völlig genau bestimmen zu können. Man bestimmt zunächst den annähernden Gehalt an Invertzucker mittels der nach SOXHLET's Vorschrift bereiteten FEHLING'schen Lsg. und der Formel $N = \frac{Cu.47}{q}$, worin Cu die Menge des ausgeschiedenen Kupfers, q die Menge der zur Bestimmung angewandten Substanz, und 47 den Durchschnittsfaktor der MEISSL'schen Tabelle darstellt. Dann setzt man den für N gefundenen Wert in nachstehende Formeln ein:

$$\text{I. Prozent Saccharose } S = \frac{0{,}9598\,P - 1{,}85\,P' - 0{,}277\,N}{1{,}5648}$$

$$\text{II. Prozent Raffinose } R = \frac{P - S + 0{,}3103\,N}{1{,}85}.$$

In diesen Formeln bedeutet P die direkte, P' die Polarisation nach der Inversion (für das ganze Normalgewicht), demnach ist P—1,85 R die durch Saccharose und Invertzucker zusammen hervorgerufene Drehung, welche in bekannter Weise zur Ermittelung des MEISSL'schen Faktors dienen soll, woraus sich dann der wirkliche Gehalt an Invertzucker J ergiebt. Hierauf setzt man J an Stelle von N in die Formeln I und II ein und erhält dann die wirklichen Gehalte von Saccharose und Raffinose.

Die Formeln I und II gründen sich auf folgende, von HERZFELD und anderen festgestellte Grundlage. 1. Der Drehungsfaktor der Raffinose, auf Saccharose bezogen (bei 20°) ist 1,85 = b. 2. Der Drehungsfaktor der invertierten Raffinose, auf Saccharose bezogen (bei 20°), ist 0,9598 = c. 3. Der Drehungsfaktor der invertierten Saccharose, auf Saccharose bezogen (bei 20°), ist 0,3266 = a. 26,048 g Saccharose geben nach der Inversion eine Linksdrehung von 32,66; da aber 26,048 g Saccharose 27,4191 g Invertzucker liefern, so ist diese Drehung von 32,66, hervorgerufen durch 27,4191 g Invertzucker, und 26,048 g Invertzucker geben sonach eine Linksdrehung von 31,03, woraus sich der Drehungsfaktor für Invertzucker zu 0,3103 = d ergiebt. Unter Anwendung dieser Bezeichnungen lassen sich also folgende Gleichungen aufstellen:

$$(1)\ P = S + bR - dN \qquad (2)\ P' = aS + cR - dN$$

$$(II)\ R = \frac{P - S + dN}{b}.$$

Setzt man diesen Wert von R in (2) ein, so erhält man endlich durch leichte Umformung auch die obige Gleichung I. Vf. giebt noch einige Beispiele, welche die Anwendbarkeit des Verfahrens zeigen. (ZRüb. 1889. 767—72. 30/8.) SACHSSE.

Striegler, *Darstellung eines Soldaini'schen Reagens von konstanter Zusammensetzung.* BODENBENDER und SCHELLER haben (**87**. 367) gezeigt, dafs das SOLDAINI'sche Reagens die Anwendung der FEHLING'schen Lsg. entbehrlich machen kann, andere Beobachter, namentlich PREUSS (**88**. 1246) haben nicht gleich günstige Resultate erhalten, was auf die Unmöglichkeit zurückgeführt wurde, ein stets gleich zusammengesetztes Reagens herzustellen. Hierin lag die Veranlassung zu der Arbeit des Vf's., welche zu dem gewünschten Ziele führte. Vf. analysierte zunächst meh-

rere Proben des genau nach BODENBENDER und SCHELLER dargestellten SOLDAI schen Reagens, wobei sich ergab, daſs ein groſser Teil des angewandten Kali dicarbonates unter CO_2-Entwickelung zersetzt wird, daſs die Menge des gel Cu erheblich schwankt, und daſs die Menge des gelösten kohlensauren Cu im V hältnisse zu der angewandten Menge sehr niedrig ist. Die CO_2-Entwickelung f bereits bei der Lsg. des Dicarbonates in h. W. statt, indes ist dieselbe sehr g ring, wenn man die Temperatur auf 40—45° hält. Auch bei allmählichem Erhi auf 75—80° ist die Zers. des Dicarbonates noch gering, stärker jedoch, wenn sofort auf diese Temperatur erhitzt. Zur Herstellung des Reagens giebt Vf. folge Vorschrift: Es werden genau 12,77 g reiner gepulverter Kupfervitriol in k. W. g mit Natronlauge gefällt und der Nd. abfiltriert und ausgewaschen. Das ausgewasch Hydrat bringt man in eine Porzellanschale, verrührt zu einen gleichmäſsigen B und bringt diesen mit 597,7 g Dicarbonat in einen etwa 2500 ccm fassenden Kol den man mit W. auf ca. 2000 ccm auffüllt. Unter öfterem Umrühren wird dann i Wasserbade auf 45° erhitzt, bis sich alles Salz gelöst hat, dann über freier Flam bis zur Lsg. des Kupferoxydhydrates auf ungefähr 60—70°. Nach völliger Lsg. d letzteren kocht man noch etwa 1—1½ Stunden zur Zers. des Dicarbonates, läſst da erkalten, füllt in einen Zweiliterkolben und stellt mit dem Nachspülwasser genau bi zur Marke ein, schüttelt um und filtriert. Die Lsg. enthält 0,1625 Cu in 100 ccm Eine andere Methode zur Darst. des Reagens ist folgende: Man erhitzt eine aus 50 Kupfersulfat dargestellte Menge basisches Kupfercarbonat 5—6 Stdn. mit 300 g K liumdicarbonat und etwa 700 ccm W. zunächst bis zur Lsg. des Salzes auf 4 dann weiter auf 60°, filtriert ab und läſst das überschüssige Dicarbonat auskrystal sieren. Die Lsg. enthielt in 100 ccm Lsg. 0,2882 g Cu, muſste also passend verdü werden, um auf 0,1625 Cu pro 100 ccm gebracht zu werden. Auſserdem enthi diese Lsg. weniger Carbonat als vorgeschrieben (nämlich eine 29,7 g $HKCO_3$ en sprechende Menge von K_2CO_3 pro 100 ccm), sie muſste also noch einen durch Rec nung leicht zu findenden Zusatz erhalten, der in diesem Falle gleich als K_2CO_3 ge geben wurde. Die auf diese Weise erhaltene Lsg. unterschied sich in nichts von d auf anderem Wege erhaltenen.

Die Fl., für sich aufbewahrt, ist durchaus beständig, wird sie jedoch in W. eingegossen, so entsteht sofort ein Nd. von Kupferoxydhydrat. Diese Eigenschaft, sich mit W. zu zers., giebt eine Erklärung ab für manche nicht übereinstimmende Resultate bei Invertzuckerbestimmungen. Um die Zers. zu verhüten, unterlieſs Vf. einen Zusatz von W. nach dem Kochen mit der Invertzuckerlösung und wusch mit einer Lsg. von Dicarbonat in k. W. nach, bis alles Cu verschwunden war, dann erst mit W. Zur Prüfung der SOLDAINI'schen Lsg. mit konstantem Cu-Gehalte erhitzte Vf. 150 ccm des Reagens zum lebhaften Sieden, gab 50 ccm der Invertzuckerlösung zu und erhielt nach wieder eingetretenem Sieden 5 Minuten darin. Eine einfache Proportionalität zwischen dem reduzierten Cu und dem Invertzucker besteht nicht, wie folgende Zahlen zeigen, welche Cu (obere), und Invertzucker (untere Querreihe) in Milligrammen angeben:

50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
19,4	16,3	13,7	11,5	9,4	7,5	5,8	3,5	2,6	1,1.

Diese Werte beziehen sich auf die Reduktionsfähigkeit von Invertzucker bei Ggw. von 5 g Saccharose. (ZRüb. 1889. 773—84. 30/8.) SACHSE.

Fr. Söldner, *Über Diastasebestimmungen in Diastasemaltextrakten.* Die bis jetzt bekannten Methoden zur Ermittelung des Fermentationsvermögens eines Diastase enthaltenden Extraktes gründen sich einerseits auf den Verlauf der Jodreaktion und andererseits auf die analyt. Bestimmung der aus Stärke durch die Fermentwickelung gebildeten Maltose. Vf. bespricht die einzelnen Methoden, die er experimentell geprüft

hat. Die DUNSTAN-DIMMOCK'sche Methode, in der Modifikation DIETERICH, liefert nur annähernd relative Werte für den Vergleich der diastatischen Wirkung zweier Diastasemalzextrakte oder Fermentlagg.; die aus den erhaltenen Zahlen abgeleiteten Gröſsen für den absoluten Gehalt an Diastase sind, weil auf falscher Grundlage der Berechnung basierend, wertlos. Unter den Methoden, welche auf dem Reduktionsvermögen der Probeflüssigkeit beruhen und dem Proportionalitätsgesetze genügen, ist die handlichste und zuverlässige Resultate gebende die C. LINTNER'sche (**86**. 923). Um mit dieser Methode die Diastasewirkung eines Malzextraktes zu bestimmen, ist es notwendig, das Reduktionsvermögen der präexistenten Maltose vorher zu ermitteln. Reagensröhrchen werden (um gleiche Konzentrationen einzuhalten) mit 10 ccm W. und mit der Malzextraktlsg. in Mengen von $^1/_{10} : ^1/_{10}$ oder: $^9/_{100}$ ccm beschickt, nachdem man sich durch einen Vorversuch orientiert hat. Jedem Röhrchen läſst man dann 5 ccm FEHLING'sche Lsg. zufließen und setzt dieselben dann 10 Minuten lang in ein sd. Wasserbad. Die Menge Extraktlsg., die nach dieser Zeit alles CuO reduziert hat, sei = a. Nun beschickt man, wie es LINTNER für die Diastasebestimmung (Fermentativvermögen) im Darrmalz angegeben hat, die Röhrchen mit 100 ccm 1%iger l. Stärke bei 17—18° C und mit 0,1—0,2 bis a ccm Malzextraktlsg., deren Gehalt der gleiche wie im vorhergehenden Vers. zur Bestimmung von a ist, etwa 5—10%, schüttelt gut durch und läſst die Diastase 1 Stunde bei 17—18° wirken, darauf giebt man in jedes Röhrchen 5 ccm FEHLING'sche Lsg., kocht 10 Minuten und ermittelt den weder blauen, noch gelben Inhalt. Die auf denselben entfallende Malzextraktlsg. in Kubikcm. sei = b. Es ist nun die Menge Malzextraktlsg. zu berechnen, welche, nur die Diastase allein enthaltend, ohne Maltose in 10 ccm 1% l. Stärke in 1 Stunde bei 17—18° die 5 ccm FEHLING'sche Lösung gerade reduzierende Maltosemenge bilden würde. Unter Zugrundelegung der LINTNER'schen Zahlen ist das Fermentativvermögen (F.) eines Malzextraktes $= \frac{50(a-b)}{p.a.b.}$, wo p der proz. Gehalt an Extrakt in der geprüften Lsg. darstellt. Von der reinsten Diastase LINTNER'S waren 0,12 mg im stande, unter genannten Bedingungen so viel Maltose zu bilden, daſs 5 ccm FEHLING'sche Lsg. eben reduziert worden sind, und dieses Verhältnis in Rechnung gestellt, giebt für die Gewichtsmenge Diastase, in 100 g eines Malzextraktes, das in p%iger Lsg. geprüft wurde, die Formel; Diastase $= \frac{1{,}2(a-b)}{p.a.b.}$. Die dadurch erhaltenen Werte entsprechen zwar nicht genau den absoluten Mengen, stehen aber diesen sehr nahe und sind mit mehr Recht zu einer derartigen Berechnung zu verwenden, als das PAYEN'sche Verhältnis. Die exakte Methode LINTNER'S unter Berücksichtigung des präexistenten Reduktionsvermögens und den Ausdruck des Fermentativvermögens auf das des Malzes empfiehlt Vf. im Interesse einer einheitlichen Beurteilung der diastatischen Wirkung des Diastasemalzextraktes, da zur Zeit noch alle Mittel zur sicheren Bestimmung der absoluten Diastasemenge fehlen. (PZtg. **34**. 493—94. 501. 14. u. 17/8. Chem. Lab. LÖFFLUND'sche Fabr.) PROSKAUER.

K. Kruis, *Ausführung der Jodprobe.* Vf. empfiehlt die Prüfung der Maische unmittelbar nach dem Ausblasen. Er hat die Beobachtung gemacht, daſs bei guter Beschaffenheit des Malzes dann niemals eine Rotfärbung eintritt, während bei schlechtem Malze die Rotfärbung vorhanden ist, und erst nach 20—25 Minuten die farblose Rk. eintritt. In der unmittelbar nach vollendetem Ausblasen vorgenommenen Jodprobe hat man daher nach Ansicht des Vf.'s ein verläſsliches und wertvolles Mittel zur Beurteilung eines der wichtigsten Prozesse der Spirituserzeugung, sowie namentlich ein untrügliches Mittel zur Bestimmung der Wirksamkeit des verwendeten Grünmalzes. (Österreich-Ungar. Brennereiztg. **12**. 65; D. **273**. 464. 8/9.) SACHSSE.

Heinzelmann, *Ausführung der Jodprobe.* Der Ansicht von KRUIS (s. o.) tritt Vf. besonders in Bezug auf die Dickmaischen entgegen. Er läſst gelten, daſs man

bei Dünnmaischen einen Anhalt für die Qualität des Zuckerbildungsvorganges an der kürzeren oder längeren Zeit des Verschwindens der Rotfärbung besitzen kann, bemerkt aber andererseits, dafs es ihm in einer ganzen Reihe von Brennereien mit Vormaischbottichen verschiedener Systeme, selbst bei Steigerung des Malzes bis zu 5% des Kartoffelgewichtes nicht geglückt ist, Maischen zu erhalten, welche mit Jod keine Rotfärbung mehr zeigten. Es trat stets eine intensive Rotfärbung ein, welche erst nach 10—35 Minuten verschwand. Trotzdem liefs die Vergärung nichts zu wünschen übrig. In den Dickmaischen steht die Menge des Achroodextrins zu derjenigen der Maltose wie 1 : 5 oder gar 1 : 4; es sind hier grofse Mengen von Dextrin durch die Nachwirkung der Diastase zu verarbeiten, und man hat oft die Beobachtung gemacht, dafs die Vergärung mangelhaft war, auch dann, wenn das Malz durchaus normal, d. h. für die Zuckerbildung ausreichend gewesen war; es reichte dann die Diastase doch nicht für die Nachwirkung aus, besonders auch weil die bei Dickmaischen während der Nachwirkung einzuhaltende niedrige Temperatur von etwa 29° für die Diastasewirkung weniger günstig ist, als die höhere Temperatur von etwa 33°, welche man bei Dünnmaischen einhalten kann. Vf. ist daher der Ansicht, dafs bei Dickmaischen die Jodrk. zur Beurteilung des weiteren Verlaufs der Gärung von gar keinem Nutzen ist, und dafs man durch eine Mehrgabe von Malz der schlechten Vergärung abhelfen kann. (Zeitschr. für Spiritusindustrie **12.** 99; D. **273.** 465. 8/9.)

SACHSSE.

Friedrich Reinitzer, *Über die Lupulinbestimmung im Hopfen.* Das HABERLANDT'sche Verfahren, nach welchem man das Lupulin durch ein feines Sieb von den übrigen Teilen des zerblätterten Hopfenzapfens abtrennt, hat seine wesentlichen Nachteile, weil das Lupulin wegen seiner Klebrigkeit in dem Siebe zum Teil hängen bleibt, andererseits andere Teile des Zapfens wieder mit hindurchgehen, und man niemals weifs, wann man mit dem Sieben aufhören soll. Zur Beseitigung dieser Übelstände hat HARZ einen anderen Weg eingeschlagen, von dem das zu schildernde Verfahren des Vf.'s wieder eine Modifikation darstellt. Aus einem ungewogenen Anteil des zu untersuchenden Hopfens wird nach dem HABERLANDT'schen Verfahren das Lupulin abgesiebt. Das Lupulin wird gewogen u. in einem Extraktionsapparate mit Chlf. extrahiert und dann wieder gewogen. Man erfährt so die Menge der Lupulinhülsen und durch Abziehen vom ursprünglichen Lupulingewichte auch die Menge des Extraktes. Einen zweiten, genau gewogenen Anteil des Hopfens (etwa 18—20 g) zieht man in einem Extraktionsapparate mit Chlf. aus. Hierauf schüttet man ihn auf das Sieb, wo das Chlf. rasch abdunstet, zerblättert ihn mit zwei Pincetten und pinselt das Lupulin durch. Das Absieben geht nun rasch vor sich. Die erhaltenen reinen Lupulinhülsen werden nun gewogen und aus ihrem Gewichte mit Hilfe des früher erhaltenen Verhältnisses zwischen Hülsen u. Extrakt das ursprüngliche Lupulingewicht berechnet. (Österr. Gesellsch. zur Förderung der chem. Industrie Nr. III. 1889. Sep.)

SACHSSE.

C. Patein, *Über eine Fehlerquelle beim Nachweise und der Bestimmung des Albumins.* Man verfährt gewöhnlich so, dafs man die Fl. zum Sieden erhitzt und den dabei entstehenden Nd., sobald derselbe in einigen Tropfen Essigsäure nicht verschwindet, für Albumin ansieht. Das Verfahren, welches auch zur quantitativen Bestimmung benutzt wird, eignet sich zur Bestimmung des Serins, Hydropisins (gelöstes Fibrin von DENIS) und des gewöhnlichen Albumins. Es setzt indes voraus, dafs die Fl. kein fremdes Albumin enthält, welches unter den Bedingungen des Versuches nicht koagulierbar ist. Nun hat Vf. in gewissen Harnen und Fll. aus Geschwülsten das Vorhandensein eines Albumins nachgewiesen, welches durch Wärme koagulierbar ist, durch Essigsäure und Ferrocyankalium, Magnesiumsulfat und Salpetersäure gefällt wird, also alle Eigenschaften des Serins hat, sich aber von diesem dadurch

unterscheidet, daſs es sich in einigen Tropfen Essigsäure wieder löst, nachdem es durch Salpetersäure koaguliert worden ist. Die Beschreibung dieser Substanz auf eine spätere Gelegenheit verschiebend, will Vf. heute nur auf die Irrtümer aufmerksam machen, die dadurch veranlaſst werden können. Bei dem qualitativen Versuche sieht man den Nd., welcher durch die Wärme hervorgebracht wird und sich in einige Tropfen Essigsäure l., für Calciumphosphat an und schlieſst auf die Abwesenheit von Albuminoidstoffen, die quantitativen Bestimmungen in Fl., welche das neue Albumin enthalten, sind falsch, weil in dem Koagulum der Stoff fehlt, der durch Essigsäure der Fällung entzogen wird.

Vf. hat festgestellt, daſs das neue Albumin durch Salpetersäure in der Kälte teilweise, beim Kochen vollständig gefällt wird. Hat man also eine Fl., welche Serin, Hydropisin, und dieses Albumin enthält, so muſs man in folgender Weise verfahren. In einer ersten Portion bestimmt man das Hydropisin, indem man es mit überschüssigem Magnesiumsulfat fällt, in einer zweiten Portion bestimmt man die Summe von Serin und Hydropisin, indem man sie durch Wärme koaguliert und einige Tropfen Essigsäure zusetzt, dann filtriert, zum Filtrate etwas Salpetersäure zusetzt und auf 100° erwärmt. (Cr. **109**. 268—70. [12/8.*].) SACHSSE.

F. A. Flückiger, *Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums.* Es ist für die Morphinbestimmung vorteilhaft, erst das Narkotin und einen Teil der Mekonsäure durch Extraktion des Opiums mit Chlf. und Ä. zu entfernen. Das Morphin, welches wahrscheinlich als Sulfat im Opium enthalten ist, wird dabei fast gar nicht gelöst. Man füllt 8 g Opiumpulver unter Klopfen in ein Faltenfilter von 12 ccm Durchmesser und trocknet es bei 100°; dies ist vorteilhaft, weil dann das Chlf. das Opium leichter durchdringt. Nach einer halben Stunde gieſst man darauf 10 ccm Ä. mit 10 ccm Chlf. gemischt, klopft öfter auf den Trichter, den man bedeckt hält, und giebt zuletzt noch 10 ccm Chlf. auf. Nachdem möglichst viel Fl. abgelaufen ist, breitet man das Filter aus und trocknet es in gelinder Wärme zur Entfernung des Chlf's. Darauf schüttelt man das Pulver mit 80 g W., dem man zur Entfernung des Kalkes 0,2 g Ammoniumoxalat zugeben kann, kräftig durch und filtriert nach zwei Stunden. Von dem Filtrate schüttelt man 42,5 g in einem Kölbchen von bekanntem Gewichte mit 7,5 ccm Weingeist (D. 0,83), 15 ccm Ä. und 1 ccm NH_3 (D. 0,96) öfters kräftig durch. Durch das NH_3 wird das Morphin gefällt; daneben fällt aber aus wss. Lsg. eine amorphe Substanz, deren Zus. nicht ermittelt ist, die durch Zufügung von A. aber in Lsg. gehalten wird. Freilich l. der A. auch etwas Morphin, und man muſs sich an die gegebene Vorschrift halten, um weder zu viel von dem fremden Körper, noch zu wenig Morphin in den Nd. zu bringen. Der Zusatz von Ä. bewirkt, daſs das Morphin schöner auskrystallisiert, und daſs die Reste Narkotin, die noch im Opium nach der Behandlung mit Chlf. und Ä. geblieben sind, in Lsg. gehalten werden. Auf die Ergebnisse ist auch die Dauer und die Art des Schüttelns von groſsem Einflusse; je öfter man schüttelt, desto vollständiger scheidet sich das Morphin aus, je weniger, desto schöner. Man muſs also auch hierin einen Mittelweg einschlagen. Nachdem man öfter durchgeschüttelt hat, gieſst man nach 6 Stdn. den Kolbeninhalt auf zwei ineinander steckende Faltenfilter von 10 ccm Durchmesser und spült das Morphin mit ungefähr 10 ccm W. — an dessen Stelle man auch mit Morphin, von dem 1 Tl. in 5000 Tln. l. ist, gesättigtes W. anwenden kann — auf die Filter. Diese werden in gelinder W., zuletzt bei 100°, getrocknet, und das Morphin wird in das inzwischen ebenfalls bei 100° ausgetrocknete Kölbchen zurückgebracht. Man trocknet weiter bis zum konstanten Gewichte und erhält die Hälfte des im eingewogenen Opium enthaltenen Morphins. Ein Opium gab nach diesem Verfahren 12,90, 13,12 und 13,35%, nach dem Helfenberger Verfahren von DIETRICH (**87**. 1328) 13,4%. Das nach des Vf's. Verfahren gewonnene war zwar nicht rein weiſs, aber in Kalkwasser mit sehr geringer Färbung klar l. Das nach dem Helfenberger Verfahren erhaltene Morphin

gab in Kalkwasser eine dunkelbraune Lsg. Die Farbe der Lsg. des erhaltenen Morphins in Kalkwasser ist um so dunkler, je unreiner das erlangte Präparat ist. Wenn nach des Vfs. Verfahren das Gemisch des Opiumauszuges mit A., Ä. und NH_3 nicht geschüttelt, sondern nur 6 Stdn. stehen gelassen wurde, so wurden aus demselben Opium nur 11,71%, bei sehr heftigem Schütteln aber 14,0% allerdings nicht genügend reinen Morphins gewonnen. (Ar. [3.] **27**. 721—32. 1/9.) BODLÄNDER.

F. A. Flückiger, *Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums. (Nachtrag.)* Im Anschluſs an seine eigenen Unterss. über diesen Gegenstand (vorst. Ref.) bespricht Vf. gröſstenteils im zustimmenden Sinne die Vorschriften von E. R. SQUIBB (Ephemeris **89**. Juli) zur Bestimmung des Morphiums. Letzterer mazeriert 10 g 2 Stunden lang mit 100 ccm W., filtriert, wäscht aus, bis man 150 ccm Filtrat hat, nimmt das ungel. vom Filter schüttelt 5 Minuten mit 50 ccm W., filtriert wieder und wäscht mit 100 ccm W. aus. Das Filtrat wird eingedampft und dann in einen Kolben gebracht; es dürfen einschlieſslich des W., mit dem die Abdampfung nachgespült wird, nur 20 g Opiumauszug in dem Kolben sein. Diese Fl. wird mit 10 g A. von D. 0,815, 17,5 g Ä. von D. 0,725 und 3,5 g NH_3 D. 0,960 40 Minuten lang kräftig geschüttelt, worauf das Gemisch wenigstens 6 Stunden stehen bleibt. Man filtriert erst die Ätherschicht durch ein gewogenes Filter, schüttelt die Fl. noch zweimal mit je 20 ccm Ä., filtriert, bringt das Morphin auf das Filter, wäscht mit W., einer gesättigten Morphinlsg. in A. und mit Ä. aus, trocknet bei 60° und wägt. Zur Unters. des Morphins werden 0,5 g der Krystalle mit 50 ccm Kalkwasser sanft geschüttelt, und wenn ein Rückstand bleibt, wird dieser auf gewogenem Filter gesammelt, mit Kalkwasser, darauf mit W. gewaschen, getrocknet und gewogen. Eine volumetrische Prüfung der gewonnenen Krystalle beruht darauf, daſs 0,5 g Morphin mit 1 H_2O, 16,5 ccm $^1/_{10}$ Normaloxalsäure zur Sättigung verbrauchen, und daſs Morphin Phenolphtaleïn nicht färbt, wohl aber Lackmus. Man löst 0,5 g des Morphins in Kalkwasser, fügt Phenolphtaleïn zu und darauf Oxalsäure bis zur Entfärbung. Nachdem so der Kalk gesättigt ist, titriert man mit $^1/_{10}$ Normaloxalsäure, bis Lackmuspapier gerötet wird. Hat man weniger als 16,5 ccm verbraucht, so ist das Morphin nicht vollständig rein. (Ar. [3.] **27**. 769—72.) BODLÄNDER.

G. Dangers, *Der Stand der Untersuchungen der flüchtigen Fettsäuren der Butter und des Käses in den Niederlanden* (vgl. **89**. II. 304). In Amsterdam bestehen zwei Untersuchungsanstalten, welche ihre Arbeiten regelmäſsig veröffentlichen. Aus den Unterss. geht hervor, daſs aus der in den Niederlanden in der Regel gewonnenen Milch eine Butter hergestellt wird, für deren flüchtige Fettsäuren die REICHERT'sche Zahl 13—15 ccm sich ergiebt. Die Höhe derselben wird durch die Lufttemperatur, durch atmosphärische Ndd., durch die Art und Qualität des Futters und durch die übrigen für die Milchabsonderung wesentlichen Umstände bestimmt.

Edamer Käse enthielt 43,5% W. und 22,9% Fett, mit einer Sättigungsziffer für die flüchtigen Fettsäuren von 14,7 ccm. Die Asche betrug 5,18%. — Nach den Berichten der Amsterdamer „Keurmeesters" scheinen die Niederlande ein Hauptsitz der Fabrikation der Kunst- und Mischbutter zu sein. (MZ. **18**. 661—62. 21/8. Hamburg.) PROSKAUER.

Bennett F. Davenport, *Reichert's Butterprüfung.* Man kann schon vor Beendigung einer Butterunters. an verschiedenen Anzeichen erkennen, ob echte Butter oder Margarin vorliegt. Margarin hat niemals im frischen Zustande ein so angenehmes Aroma, wie Butter; andererseits ist der Geruch und Geschmack ranzig gewordenen Margarins niemals so stark ausgeprägt als bei Butter. Beim Schmelzen der Proben nimmt der Nd. von Käse beim Margarin den vierten Teil des Raumes ein, wie bei gleich viel Butter. Die Verseifung dauert bei Margarin viel länger wie bei Butter, und die Seife löst sich langsamer in W. Hat man Natron zu Verseifung gebraucht,

so ist die Lsg. der Seife beim Margarin viel zäher. Während der Destillation der Fettsäuren bildet sich beim Margarin im Kühlerrohr ein Ring von festen Fettsäuren, niemals bei der Butter. (JACh. **3**; Anl. **14**. 167.) BODLÄNDER.

A. Hilger und **K. Tamba**, *Beiträge zum Nachweis der Cyanverbindungen in forensischen Fällen.* Vff. zeigen, wie verwerflich und unzulässig die Anwendung von Guajakpapier zum Nachweis für Blausäure unter gewissen Bedingungen sein kann, und besonders wie bedeutungslos auch dieser Blausäurenachweis ist, wenn derselbe beim Öffnen der Leibeshöhle während der Sektion benutzt wird. Beim Nachweis in Destillaten empfiehlt es sich, der Fl. einen Tropfen frisch bereiteter Guajaktinktur und dann einen Tropfen $CuSO_4$-Lsg. in einer Porzellanschale zuzusetzen. Um sichere Destillate, frei von jeder störenden Beimengung zu erhalten, soll man das erste Destillat mit kohlensaurem Natron übersättigen und eindampfen und nach dem Wiederauflösen abermals bei 50° im CO_2-Strome destillieren.

Zahlreiche Verss. hinsichtlich der Zers. der Cyanide durch CO_2 ergaben das Folgende: 1. KCN und die ll. Metallcyanide werden mit Ausnahme von $Hg(CN)_2$ schon in der Kälte durch CO_2 zerlegt In der Wärme bei 50—80° geht die Zers. sämtlicher Cyanide, auch des $Hg(CN)_2$ leicht von statten. 2. Die in W. unl. Cyanide werden, in W. verteilt, bei 100° im CO_2-Strome zerlegt. 3. Ferro- u. Ferricyankalium werden in wss. Lsg. durch CO_2 erst zwischen 80—100° unter Bildung von CNH zersetzt. Berlinerblau und Ferrocyankupfer erfahren, in W. verteilt, die Zers. durch CO_2 bei 100°. 4. Lsgg. der Ferrocyanide in W., sowie unl. in W. verteilte Ferrocyanide werden beim Kochen unter CNH-Bildung zerlegt. 5. Lsgg. der Ferro- und Ferricyanide, welche mit Natriumcarbonat alkal. gemacht wurden, liefern bei der Destillation im CO_2-Strome bei 50—60° keine Blausäure. Die Widerstandsfähigkeit der Cyanwasserstoffe gegenüber frisch gefälltem $CaCO_3$ ist keine absolute; werden dagegen Lsgg. von Ferro- u. Ferricyankalium damit u. dann mit Weinsäure versetzt u. bei 100° destilliert, so erhält das Destillat stets CNH. — Verss. in Betreff der JACQUEMIN'schen Methode ergaben, daſs bei 0° u. ½stünd. Stehen keine CO_2-Entwicklung aus dem Natriumdicarbonat u. Blausäure enthaltenden Lsgg. zu stande kam, daſs bei 50° mit reinem W. 0,011 g CO_2, mit Bittermandelwasser 0,0124, bei 90° mit reinem W. 0,0636 CO_2, mit Bittermandelwasser 0,0825 CO_2, bei 100° mit reinem W. 0,0902 CO_2, mit Bittermandelwasser 0,0129 CO_2 sich entwickelten. Es kann mithin CNH in verd. Lsg. auch durch Natriumdicarbonat neutralisiert werden. Da das $NaHCO_3$ in wss. Lsg. in der Wärme in Na_2CO_3 übergeht, so wird die JACQUEMIN'sche Methode unzuverlässig. Der Nachweis von CNH, l. Cyaniden, wenn solche allein oder neben Ferrocyaniden vorhanden sind, gelingt, wenn die betreffenden Objekte (Fl., breiförmige M. etc.) zuerst mit Weinsäure versetzt, dann allmählich mit Na_2CO_3 alkal. gemacht und hierauf im CO_2-Strome bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur in einem Destillationsapparate längere Zeit behandelt werden. Die Destillate sind dann mit den anerkannt brauchbaren Reagenzien auf CNH zu prüfen. Sind Ferrocyanide ausgeschlossen, so genügt zum Nachweis der Cyanverbb. überhaupt ein Destillationsprozeſs bei 60° im CO_2-Strome ohne Anwendung von Weinsäure. — In Blut hielt sich Blausäure und Cyankalium noch acht Tage lang unzers. (Mittl. pharm. Inst. 2. Heft. 286—90.) PROSKAUER.

Paul Küster und **A. Hilger**, *Beitrag zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Opium, unter spezieller Berücksichtigung von Morphin, Narcotin und Codeïn.* Es ist nicht möglich, die Alkaloide aus ihren Verbb. mit phosphormolybdänsaurem Natrium oder Quecksilberjodidjodkalium leicht und vollkommen rein zu gewinnen, so daſs eine erfolgreiche Charakteristik gelingt. Bei der Verwendung des gebrannten Gipses zum Zwecke der Reinigung und Entfärbung ist es zweckmäſsig, die Extraktion des zu untersuchenden Objektes mit weinsäurehaltigem W., anstatt mit weinsäurehaltigem A. vorzunehmen, da ersteres bei der späteren Behandlung weniger

gefärbte Auszüge liefert. Aus der trockenen Gipsmasse zieht Ä. am wenigsten f bende Substanzen mit aus, PAe. muſs wegen seiner geringen Lösungsfähigkeit f Alkaloide auſser Betracht bleiben, Chlf. l. ziemlich reichlich färbende Substan mit auf; letztere, wie die alkoh. Auszüge, bedürfen umständlicher Reinigungsverfah ehe sie zu weiteren Rkk. benutzt werden können. Folgendes Verfahren ist empfehl wert. Die zerkleinerte oder zerriebene M. wird mit weinsäurehaltigem W. zwe extrahiert (bei 50—60° jedesmal 1 Stunde lang); man trennt die Fl. von den extrahier Substanzen durch Absaugen (Flanell oder Filtration ist nicht anwendbar), dam sie ein zur Sirupkonsistenz, vermischt sie mit ca. 25 g gebranntem Gips u. erwä bis zur Trockne auf dem Wasserbade weiter. Nun extrahiert man die trockene mit Ä. 3 Stunden lang im SOXHLET'schen Apparate. In diesem Auszuge kann di Narcotin nachgewiesen werden. Nach Befreiung der Gipsmasse von anhaftenden bringt man sie nach dem Alkalisieren mit einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 zur Troc u. extrahiert, wie vorhin, mit Ä., u. zwar 6 St.dn. lang (Morphin). Die äth. Lsg. dam man ein, nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem W. auf und schüttelt Entfernung der letzten Anteile des Narcotins mit Chlf., dieses läſst sich auch h leicht nachweisen. Aus der sauren wss. Lsg. schüttelt man das Codeïn, nachd man sie alkal. gemacht hat, aus. Das Morphin wird bei der ersten Ätherextrakti der alkal. gemachten Gipsmasse zuweilen in Krystallen erhalten. Das nicht mit ausgezogene Morphin kann mit w. Amylalkohol entfernt werden. (Mittl. pharm. I Erlangen. II. Hetf. 291—309.) PROSKAUER.

N. Obolonski, *Über den Nachweis des Colchicins in Leichen.* Eingeweide wer fein zerschnitten und zerhackt, mit grobem Glaspulver zusammen gerieben, mit Ox säure überschüttet und mit A. bei 60° 12 Stunden lang digeriert; die Fl. w abgepreſst und der trockene Rückstand noch zweimal mit A. ausgewaschen und ab mals ausgepreſst. Die alkoh. Fll. werden bei gelinder (nicht 80° übersteigend Wärme auf dem Wasserbade eingeengt, der abgekühlte Rückstand wieder mit A. zum ursprünglichen Vol. aufgenommen, filtriert, das Filtrat bei gelinder Wärme ei gedampft, der Rückstand wieder aufgenommen und das Filtrat eingedampft. Di Operationen wiederholt man dreimal, bezw. so lange, bis bei neuem Alkoholzus keinerlei Klumpen sich mehr ausscheiden. Der A. wird verdampft, der Rückstand i W. aufgenommen, mit PAe. ausgeschüttelt u. das Alkaloid schlieſslich mit Chlf. extrahier Als charakteristische Rkk. für das Colchicin werden folgende angegeben: 1. HNO_3 giebt eine violette Färbung, 2. das ERDMANN'sche Reagens (Salpeterschwefelsäu zuerst eine grüne, später dunkelblaue, violette und gelbliche, auf Zusatz von Alk himbeerrote Rk. 3. MANDELIN'S Reagens (1 g Ammoniumvanadat in 200 g H_2SO_4) grüne Farbe.

Es wurde, um obige Abscheidung des Colchicins zu prüfen, dieses Alkaloid direkt Eingeweiden zugesetzt, oder es wurden Tiere damit vergiftet u. zu verschiedene Zeiten (24 Stunden und $4^1/_2$ Monate nach dem Tode) untersucht. Die Abscheidungsmethode bewährte sich, und übte das Chlf. keine zersetzende Einw. auf das Alkaloid aus. Man kann noch 0,005 Colchicin auf 500 g Substanz mittels des Verfahrens nachweisen. Das Alkaloid gehört zu den stabilen Giften, zers. sich nur sehr schwer, selbst bei Fäulnis der anwesenden organischen Stoffe. Nieren, Harnblase und Harn sind die günstigsten Objekte für forensische Unterss., und hält Vf. es für zweifelhaft, daſs das Colchicin mit Ptomaïnen verwechselt werden könne. (Vger. **48**; PZtg. **34**. 500. 17/8.) PROSKAUER.

W. W. Staveley, *Untersuchung von roher Carbolsäure und Kreosotöl.* Bei den meisten zur Untersuchung der rohen Carbolsäure und des Kreosotöles vorgeschlagenen Methoden besteht ein Fehler darin, daſs zum Lösen der Phenole zu geringe Mengen Natronlauge angewandt werden (vergl. TOTH **86**. 861 und **87**. 231, und WILLIAMS **89**. I. 400). Es ist zu berücksichtigen, daſs 1 g Natron 2,35 g wasserfreiem Phenol

oder 2,70 wasserfreiem Kresol entsprechen. Allerdings ist Kresol in Ggw. von W. in Petroleum, welches gewöhnlich zur Trennung der beiden Schichten (neutrale Teeröle und Teersäuren) angewandt wird, unl.; aber Petroleum l. dasselbe, wenn es 10 bis 20% Teeröle enthält, so daſs ein Teil der Teersäuren in die Teerölschicht übergeht. Anwendung von konzentrierterer Kalilauge ist zu vermeiden, da konz. Natrium- oder Kaliumkresylat groſse Mengen Kohlenwasserstoffe l. Die von MUTER und KONINGK (**88.** 56) vorgeschlagene Methode zur Untersuchung des Wassergehaltes in rohen Carbolsäuren, welche im Schütteln der Probe mit dem vierfachen Volum Benzol in Ggw. einer gesättigten Chlornatriumlösung besteht, ist, wie auch WILLIAMS (**89.** I. 400) angiebt, nicht zulässig; bessere Ergebnisse erhält man, wenn man 50 ccm rohe Carbolsäure mit 30—50 ccm Benzol versetzt und das Gemisch in einer Bürette mit 30 ccm einer 50%ig. H_2SO_4 schüttelt. Das W. wird aus der Volumverminderung der Benzolmischung bestimmt. (ChZ. **13.** 1126—27.) BODLÄNDER.

E. Wrampelmeyer, *Die Bestimmung des Leinkuchenfettes.* Die bei jeder Fettextraktion von Bedeutung scheinenden Punkte sind das Extraktionsmittel, die der Extraktion vorausgehende Behandlung des Musters, die Extraktion selbst, ihre Dauer und Ausführung, endlich die weitere Behandlung des Extraktes. Nach seinen Verss. kommt Vf. zu folgenden Resultaten in den genannten Beziehungen. Als Extraktionsmittel ist Ä. anzuwenden, und zwar ist es nicht nötig, denselben vollständig zu entwässern. In manchen Fällen sind die vorliegenden Handelsprodd. hinlänglich rein und wasserfrei; ist dies letztere nicht der Fall, so genügt eine Entwässerung durch Schütteln mit $CaCl_2$. Die Muster werden in lufttrockenem Zustande, je 3 g, abgewogen und in den zur Extraktion bestimmten Hülsen eine Stunde lang im Leuchtgasstrome bei der Temperatur des sd. W. getrocknet. Die Extraktion geschieht in einem Heberapparate, wobei durch Regulierung der Temperatur des Wasserbades darauf zu achten ist, daſs die Zeit, welche von einem Abhebern zum anderen folgt, ca. 1—1½ Minuten beträgt. Nach dem Abdestillieren des Ä. wird das Extrakt eine Stunde bei 95—98° im L. MEYER'schen Trockenschranke getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. (LVSt. **36.** 287—98. 5/9.) SACHSSE.

Henry Taffe, *Rasche Prüfung von Talg und festen Fetten, die mit Talg versetzt sind.* Es handelt sich dabei um Unterscheidung von Stearinsäure und Talg, von denen erstere als Luxusgegenstand angesehen wird u. in französischen Städten einen höheren Zoll zahlt als letzterer. Vf. benutzt dazu ein acidimetrisches Verfahren, indem er die Menge der freien Säure bestimmt. Dieselbe ist in gutem Stearin nahe 100%, im Talge beträgt sie nur einige Proz. (BPar. [3.] **2.** 209—10. 20/8.) SACHSSE.

Deiss, *Nachweis von Baumwollsamenöl im Olivenöl durch nascierendes Bleioxyd nach Labiche.* Dies Verfahren ist dem mit Silbernitrat vorzuziehen, welches letztere Verwechselungen mit Cruciferenölen und Ölen, die durch CS_2 ausgezogen sind, geben kann. Nach dem Vf. ist es vorteilhaft, das Öl in Ä. zu lösen, indem man folgendermaſsen verfährt. 10 ccm des Öles werden mit 10 ccm Ä. gemischt und mit 5 ccm einer konz. Lsg. von neutralem Bleiacetat versetzt. Man schüttelt, setzt 5 ccm NH_3-Fl. hinzu und schüttelt abermals, worauf bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl eine orangerote Färbung auftritt. In dieser Weise lassen sich noch 5% des letzteren nachweisen. (Rep. de pharm.; SchwW. **27.** 303.) ARENDT.

Patente.

Th. Curtius, Erlangen. *Darstellung von Hydrazinverbindungen.* Durch Erhitzen von Diazoessigäther mit konz. Alkalilauge wird zunächst triazoessigsaures Alkali erhalten, aus dem die Triazoessigsäure mittels einer Säure frei gemacht wird. Die

Triazoessigsäure wird sodann durch Erhitzen mit einer konz. Säure, z. B. Schwefelsäure, in schwer lösliches Hydrazinsalz (Hydrazinsulfat) übergeführt. Zur Gewinnung von reinem Hydrazinsalz aus unreinem, wie solches bei dem vorstehend skizzierten Verfahren in den Mutterlaugen desselben enthalten ist, werden letztere so lange mit Bittermandelöl geschüttelt, als noch eine Ausscheidung von in W. und Säuren unl. Benzalazin (Benzylidenhydrazin) stattfindet. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (resp. Salzsäure) wird letzteres in Hydrazinsulfat (Hydrazinchlorid) und Bittermandelöl zurückverwandelt. (Pbl. **10.** 432. DRP. 47 600. 7/8. 88.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. *Darstellung von Alkaloiden aus den Estern des Ecgonins durch Einführung von Säureradikalen in die letzteren.* Die Chloride, Bromide oder Anhydride der Benzoësäure, Phtalsäure, Phenylessigsäure oder Isovaleriansäure werden mit dem Methyl- oder Äthylester des Ecgonins oder deren Salzen erhitzt und die gebildeten Alkaloide — Cocain, Homococain, Phtalyldiecgoninmethylester, Isovalerylecgoninmethylester und Phenylacetylecgoninmethylester — durch Fällen mit Alkalien isoliert. (Pbl. **10.** 536; DRP. 47 713. 3/11. 88.)

C. Liebermann, Berlin, und **F. Giesel**, Braunschweig. *Überführung der amorphen Basen der Cocablätter in Ecgonin und Benzoylecgonin.* Die amorphen Basen, welche bei der Darst. oder Reinigung des Cocaïns, nachdem letzteres aus der alkoh. Lsg. auskrystallisiert ist, durch Verdampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden, erleiden bei der Behandlung mit Säuren, Alkalien oder alkal. Erden — teilweise z. unvollkommen auch durch überhitzten Wasserdampf — eine Spaltung in organische Säuren und Ecgonin, die meisten unter gleichzeitiger Bild. von Methylalkohol. Am vorteilhaftesten wird die Spaltung durch Kochen mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 bis 1,2 bewirkt. Die ausgeschiedenen organischen Säuren werden abfiltriert, und das das salzsaure Ecgonin enthaltende Filtrat wird zur Trockne verdampft. Der Salzrückstand, mit etwas w. A. gewaschen, ist fast reines, salzsaures Ecgonin, aus welchem letzteres durch Alkali oder Alkalicarbonat abgeschieden wird. Durch Benzoylierung mittels Benzoësäureanhydrid oder Benzoylchlorid, für sich oder bei Ggw. von W. wird das Ecgonin in Benzoylecgonin übergeführt, welches sich nach bekannten Methoden in Cocaïn umwandeln läßt. (Pbl. **10.** 432. DRP. 47 602. 14/8. 88.)

A. Baur, Gispersleben. *Herstellung von künstlichem Moschus.* Toluol wird mit Butylchlorid, -bromid oder -jodid und Aluminiumchlorid erhitzt, das Reaktionsprod. mit W. versetzt und mit Dampf destilliert. Die bei 170—200° sd. Fraktion wird mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure behandelt und das aus A. umkrystallisierte, und in A. wieder gelöste Prod. mit etwas Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzt, wodurch eine der Moschustinktur höchst ähnlich riechende Fl. erhalten wird. (Pbl. **10.** 402. DRP. 47 599. 3/7. 88.)

Société Daguin & Co., Paris. *Darstellung von Salzsäure und Chlor.* Um bei der bekannten Darst. von Sulfat und Salzsäure aus Kochsalz, schwefliger Säure und Sauerstoff in Ggw. von Wasserdampf die hohen Temperaturen (nicht unter 450°), welche zum Gelingen des Prozesses erforderlich sind, zu vermeiden, wird dem Kochsalz ein Sauerstoffüberträger in Form eines Chlorürs oder Sulfats der Metalle Mangan, Eisen, Kupfer oder Zinn hinzugefügt. An Stelle von Kochsalz können auch Chlorkalium oder Chlormagnesium der direkten Zers. unterworfen werden, während Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlorcalcium erst durch Umsetzung, z. B. mit Magnesiumsulfat, in Chlormagnesium oder eines der vorhergenannten Chloride verwandelt werden müssen. Durch Zusatz von Mangansuperoxyd zu dem Reaktionsgemisch wird Chlor an Stelle der Salzsäure gewonnen. (Pbl. **10.** 536; DRP. 47 990. 5/3. 88.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin u. **Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. C.**, Elberfeld. *Darstellung von Farbstoffen aus der nach dem Verfahren des Patents 43 740 dargestellten F-Naphtylaminmonosulfosäure.* Ein Farbstoff von besonderer technischer Bedeutung, das Diaminrot 3 B, wird erhalten durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. der nach Patent No. 43 740 erhaltenen Naphtylaminsulfosäure F. Derselbe färbt Wolle im neutralen Bade völlig walkecht. (Pbl. **10.** 540; DRP. 48 074. 22/9. 88.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 17. 26. Oktober.

62. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Heidelberg.

Abteilung für Agrikulturchemie.

Sitzung vom 19. Sept. 1889.

W. Hoffmeister, Insterburg, *Die quantitative Reindarstellung der Cellulose.* Referent kritisiert die Methoden der Cellulose-Darstellung, wie sie jetzt vorliegen.

Die Gewinnung durch das Chlorgemisch ist nicht exakt. Bei der Verschiedenartigkeit des Materials bleibt der individuellen Beobachtung und Beurteilung zuviel überlassen. Die Cellulose kommt nicht rein heraus. Dagegen ist ein Gehalt an Stärke und deren Umwandlungsprodd. nicht zu befürchten. Auch ein Einwand bezüglich der Herstellung des Chlorgemisches ist hinfällig. Zu einer konventionellen Methode eignet sie sich überhaupt nicht. Nach dieser Richtung würde sie völlig ihren Zweck verfehlen, da es für praktische Zwecke der Futteranalyse nicht auf die Gewinnung der Gesamtcellulose ankommt, sondern auf die der unverdaulichen Anteile derselben *(Rohfaser)*; denn die lösliche Cellulose würde eher unter die Rubrik: „Stickstofffreie Extraktiv- oder Nährstoffe" zu setzen sein. Es bleibt für letzteren Zweck die Weender Methode, da sie bei dem verschiedenen Rohmaterial zu einem einheitlichen Ziele führt, nicht allein durchaus empfehlenswert, sondern überhaupt die einzige.

Das SCHULZE'sche Reagens ist unzweckmäßig, da es, um die Gesamtcellulose zu erhalten, zu stark, um die Rohfaser zu gewinnen, zu schwach, überhaupt aber unsicher und schwankend wirkt. Das Chlorgemisch ist lediglich als Brücke benutzt in das neue Gebiet der löslichen Cellulosen; kann aber bei einiger Übung und Vorsicht auch in Zukunft gegebenen Falls zur Darstellung der Gesamtcellulose zum Zweck der Gewinnung der löslichen Anteile derselben, sowohl als der unlöslichen benutzt werden. Das Gewicht der letzteren stimmt dann außerdem genügend mit der nach der Weender Methode erhaltenen Menge überein. Ebenso giebt es, ein aufmerksames Arbeiten immer vorausgesetzt, mit einiger Sicherheit sämtliche vorhandene Cellulose u. stimmt unter Berücksichtigung der Unreinheit der erhaltenen Rohcellulose hinreichend genau mit den Resultaten der

Methode des Aufschließens. Diese besteht darin, daß das gehörig vorbereitete Material wechselnd mit Eisessig, Ammoniak u. Kupferoxydammoniak nach Vorschrift extrahiert und aus der Kupferoxydammoniaklösung die Cellulose rein gewonnen wird. Es wird hier auf die Originalabhandlung verwiesen. Auch diese Methode ist für die praktische Benutzung zur Ausführung der gewöhnlichen Futtermittelanalyse unbrauchbar. Sie ist in den meisten Fällen viel zu umständlich und ist, wie schon oben für das Chlorgemisch bemerkt, und aus gleichen Gründen ohne Zweck. Aber theoretisch und zum Zweck anderweitiger Forschung ist sie wichtig; denn sie gestattet, Spaltungsprodd. der inkrustierenden Substanzen zu isolieren. Referent hat folgende Körper erhalten, die er in seinen Präparaten vorzeigt:

1. Aus dem Eisessigauszuge verschiedener Holzarten einen in A. und Chlf. lös-

lichen, in Ä. und W. unlöslichen, durch wiederholtes Ausscheiden aus der alkohol. Lsg. rein zu erhaltenden gelben amorphen Körper.

1. Aus dem Ammoniakauszuge einen in W. leicht löslichen, in Ä., A. unlösl. mit Blei fällbaren, aus der Bleiverb. durch Schwefelwasserstoff rein zu erhaltenden farblosen amorphen Körper.

Ferner aus Kork: 1. aus dem Eisessigauszug einen in Bzl. lösl. farblosen Körper in grofser Menge.

2. aus dem Ammoniakauszuge einen ebenfalls aus dem Bleisalz rein zu erhaltenden farblosen amorphen Körper; der aber leicht in A., nicht in W. lösl. ist.

Die weitere Ausführung der berührten Gegenstände wird demnächst in den „Landwirtschaftlichen Jahrbüchern" erscheinen. Orig.-Ref.

A. Emmerling, Kiel, *Über die Wertschätzung des Wiesenheues.* Der Vortragende vertritt die Ansicht, dafs die besonders von SCHINDLER, LANGETHAL und WITTMACK in Aufnahme gebrachte botanische Untersuchung des Heues neben der chemischen vorzunehmen sei, namentlich um festzustellen, ob im Heu wertlose oder gar schädliche Pflanzen enthalten seien.

Denselben Standpunkt vertraten in der Diskussion MAYER-Wageningen, und BRÜMMER-Jena. —*

Orth, Berlin, *Über die Verseuchung des Tabaksbodens.* Die Thatsache, dafs der in Deutschland gebaute Tabak allmählich schlechter wird, ist nach dem Vortragenden auf den grofsen Reichtum des Bodens an Chlor zurückzuführen, welcher durch den Latrinendünger fort und fort zugeführt wird. Zahlreiche Versuche, die zur Hebung dieses Übelstandes angestellt worden sind, haben bis jetzt noch kein befriedigendes Resultat gegeben. Man müsse für Tabaksboden chlorreiche Dünger vermeiden, und Pflanzen anbauen, welche den Chlorgehalt herabdrücken, z. B. Rüben. —*

Sitzung vom 21. Sept. 1889.

Klien, Königsberg, *Über direkten Übergang von Nahrungsfett in die Milch.* Es wurden Verss. mit einer Ziege angestellt, welcher man mit der Nahrung (Kleie) allmählich steigende Mengen von Palmkernfett gab. Die Unters. des Milchfettes ergab, dafs die Verseifungszahl von der normalen Höhe 233 allmählich auf 241 stieg, während das Palmkernfett die Verseifungszahl 247 hat. Später wurde demselben Versuchstiere Rüböl, dessen Verseifungszahl 177 ist, zur Nahrung gegeben, und infolgedessen sank die Verseifungszahl des Milchfettes auf 216. Da hierdurch ein direkter Übergang von Fett aus dem Futter in die Milch konstatiert ist, so erwähnt Vf., dafs dies, wenn die Verseifungszahl kleiner als 227 ausfalle, zur Vorsicht bei Abgabe von Gutachten mahne, und teilt mit, dafs in einem ihm bekannten Falle bei Fütterung mit Hafer und Rapskuchen die Prüfung der Butter konstant die niedrige Verseifungszahl 224 ergab. —*

Allgemeine Sitzung vom 23. Sept. 1889.

Ludwig Brieger, *Bakterien und Krankheitsgifte.* Nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft lassen sich sämtliche bekannte Krankheiten gruppieren: in solche traumatischen Ursprunges, in Infektionskrankheiten, in Stoffwechselkrankheiten und in Neurosen. Die beiden letzten Gruppen erfahren immer mehr Einengung zu Gunsten der Gruppe der Infektionskrankheiten, welche die erdrückende Mehrzahl aller Krankheiten umfafst. Für das klinische Verständnis von der Natur der durch Bakterien verursachten Krankheiten wird der Chemismus der Bakterien in den Vordergrund der Forschung gestellt werden müssen. Als lebende Wesen müssen die Bakterien das zum Aufbau ihres Leibes notwendige Nährmaterial aus ihrer Umgebung an sich reifsen und das Abgenutzte wieder ausstofsen. Nur diesen Stoffwechselprodd. der Bakterien kann sich vorläufig das Augenmerk zuwenden, entsprechend den Anforderungen der exakten Chemie. Das Haupt-

stück des menschlichen Verdauungsschlauches ist nichts weiter als ein Fäulnisherd, in dem sich unaufhörlich die gleichen Prozesse abwickeln, wie wir sie durch künstliche Fäulnis erzielen. Diese giftigen aromatischen Stoffwechselprodd. legen sich aber im Körper zunächst durch Paarung mit Schwefelsäure, oder wenn diese nicht ausreicht, mit einem im Blute zirkulierenden Abkömmlinge des Zuckers, mit der Glykuronsäure zu unschädlichen Doppelverbb. zusammen. Ist nun die Lebenskraft herabgesetzt, so versagen diese Schutzmafsregeln und wir finden dann die Ausscheidung aromatischer Substanzen, insbesondere die der Carbolsäure, vermehrt.

Auf eine viel höhere klinische Bedeutung als diese aromat. Substanzen erheben die basischen Stoffwechselprodd. der Bakterien Anspruch, da diese nicht nur die Lebensfunktionen zu schädigen, sondern direkt zu vernichten vermögen. Vf. nennt die stark giftigen Basen *Toxine*, die ungiftigen dagegen *Ptomaïne*, letzteres zum Andenken an Selmi, welcher zuerst auf die Anwesenheit alkaloidhaltiger Substanzen in Leichen aufmerksam machte, obwohl er niemals eine solche Substanz in reinem Zustande erhalten hat.

Der Körper bedarf zur Erhaltung seines Lebens neben organischen Stoffen der Kohlehydrate, Fette und der Eiweifskörper. Der herrschenden Ansicht gemäfs sind es die Fermente, welche den rationellen Abbau der Nahrung im Verdauungstraktus leiten. Schon im ersten Stadium dieses Verdauungsaktes, bei der Umwandlung der Eiweifskörper in ihre 1. Modifikationen, den Peptonen, begegnen wir Toxinen. Reichlich treten uns Ptomaïne und Toxine entgegen, sobald Bakterien in die weitere Zers. der Eiweifskörper eingreifen. So wurden bisher aus durch Fäulnis zersetztem Fleische gewonnen: Neuridin, Cadaverin, Putrescin, von Toxinen das Mydotoxin, ferner ein dem Typhotoxin Isomeres, sowie das Neurin und Methylguanidin. Ersteres entsteht durch Entziehung von W. aus dem Cholin, letzteres entspricht der Oxydationskraft der Bakterien. Als Quelle des Methylguanidins, eines schwere Krämpfe erregenden Giftes, ist der unschuldige, allen Säugetieren gemeinsame Fleischbestandteil, das Kreatin, anzusprechen.

Die hier skizzierten Ptomaine und Toxine beteiligen sich jedenfalls an jenen gastrischen Beschwerden und nervösen Symptomen, welche im Gefolge von Verdauungsstörungen, besonders aber nach Genufs von verdorbenen Nahrungsmitteln zum Ausbruch gelangen. So ist als eins der wirksamsten Prinzipien bei Vergiftung durch Speisemorcheln das Neurin erkannt worden. Der Träger der Giftwirkungen der Miesmuscheln, welche in angestautem Hafenwasser leben, ist das Mytilotoxin, welches einzig nur aus dieser giftigen Miesmuschel erhältlich ist.

Bei den nach dem Tode eintretenden Fäulnis- und Verwesungsprozessen entstehen zahlreiche Ptomaine und Toxine, welche die Aufmerksamkeit fesseln, wegen der für gerichtliche Expertisen schwerwiegenden Möglichkeit einer Verwechselung mit pflanzlichen Alkaloiden. Aufser den erwähnten Diaminen sind die menschlichen Leichen die Brutstätte für neue Glieder dieser Gruppe, sowie für eigenartige Toxine. Von hervorragendem klinischen Interesse sind aber jene Ptomaine und Toxine, welche der aktuellen Kraft der pathogenen Bakterien entspringen.

Die Staphylokokken und Streptokokken, das ursächliche Moment der sog. Blutvergiftung bieten klinisch gewisse Abstufungen, welche sich durch ihren verschiedenartigen Chemismus aufklären. Der Staphylococcus pyogenes aureus (Rosenbach) produziert auf Fleischbrühe neben einem Ptomain viel Ammoniak, der Staphylococcus pyogenes hingegen grofse Mengen Trimethylamin. Aus Kulturen des Koch-Eberth-Gaffky'schen Typhusbacillus entsteht das Typhotoxin. Von der chemischen Machtfülle des Koch'schen Cholerabacillus legen Zeugnis ab das Penta-, das Tetramethylendiamin, das Methylguanidin etc. Die Cholerasymptome, selbst der eigenartige Geruch der Dejekte u. der Ausatmungsluft des Cholerakranken werden aus dieser chemischen

Energie der Choleraträger erklärlich. Ihre besondere Eigentümlichkeit verraten die Cholerabacillen noch dadurch, dafs sie schon nach kurzem Verweilen auf ihren Nährböden aus diesen bei Zusatz von konz. Schwefelsäure prachtvoll burgunderrote oder blaufluoreszierende Farbstoffe aufleuchten lassen, das Cholerarot und das Cholerablau. Der Tetanusbacillus, dessen Allgegenwart im Erdreiche nachgewiesen ist, hat die Gabe furchtbare Krampfgifte zu produzieren, von denen eins, das Tetanin, bereits aus dem frisch amputierten Arme eines vom Wundstarrkrampf befallenen Patienten entnommen werden konnte. Der Milzbrandbacillus vermag wie die meisten pathogenen Bakterien aus seinem Nährboden viel Ammoniak abzuspalten und besitzt auch oxydierende Kraft.

Noch ist für die gröfsere Mehrzahl der Krankheiten die Bedeutung der Ptomaine und Toxine nicht erkennt. Dann wird auch die so ansprechende Lehre von der Selbstvergiftung des menschlichen Körper dem Reiche der Hypothesen entrückt werden. Sollen doch auch zu dieser Selbstvergiftung jene Basen beitragen, welche nach GAUTIER Ausfluſs des normalen Stoffwechsels sind. Obwohl es dem Vf. nicht gelungen ist, dieser GAUTIER'schen Basen habhaft zu werden, so ist es ihm doch gelungen aus menschlischen Gehirnen Neuridin und Neurin darzustellen. Damit ist vielleicht die Kenntnis der Umsetzungen im Nervensystem angebahnt. Auch die Angehörigen der Xanthingruppe (unter ihnen das von KOSSEL entdeckte Adenin) verhalten sich in gröfseren Quantitäten keineswegs indifferent, und die Anhäufung von an sich wenig giftigen Substanzen wie von Ammoniak und einfach substituierten Ammoniaken kann für den Körper keineswegs gleichgültig sein.

Noch bekundet sich die Gewalt der bakteriellen Stoffwechselprodd. in der Fähigkeit durch ihre bloſse Anwesenheit im Körper manchen Inversionserregern die Wege zur Invasion zu ebnen. Vermögen doch die Cholerabacillen, welchem das direkte Eindringen versperrt ist, den Körper sofort zu überschwemmen, sobald deren Stoffwechselprodd. in ihn hineingeschleudert wurden. Ja selbst die Stoffwechselprodd. gewisser pathogener Bakterien sprengen für fremde Mikrobien die denselben sonst verschlossenen Pforten. EHRLICH und Vf. haben bei der von ihnen inaugurierten Lehre von der Mischinfektion an der Hand klinischer Thatsachen nachgewiesen, dafs die Bacillen des malignen Ödems den vom Typhusgift durchseuchten menschlichen Leib überfallen, während sie aufser stande sind, dem gesunden Menschen irgend welches Leid zuzufügen. SACHSSE.

Übersichten.

Organische Chemie.

Die Zuckerarten von **Wilhelm Wislicenus.** (Forts. von S. 549.) 7. *Anlagerung von Blausäure.* KILIANI hat vor einigen Jahren gefunden, dafs sich die Blausäure leicht an die Zuckerarten anlagert, eine Rk., welche ja bekanntlich alle Aldehyde u. Ketone zeigen. Es gelingt auf diesem Wege, die Zuckerarten in die Nitrile oder Amide von Oxysäuren überzuführen, welche um ein Kohlenstoffatom reicher sind als die Zucker. Durch Verseifung gehen die Nitrile in die Oxysäuren und diese durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in einfache Fettsäuren über, welche ihrer Konstitution nach bekannt sind. Hierdurch kann die Struktur der Kohlenstoffkette in der untersuchten Zuckerart erkannt und eine Entscheidung getroffen werden, ob der Zucker eine Aldehyd- oder eine Ketongruppe besafs. Die Beispiele der Dextrose u.

der Lävulose werden diese Beziehungen klarlegen, von denen die erstere in normale Heptylsäure, die letztere in Methylnormalbutylessigsäure übergeführt worden ist:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$$
Dextrose

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH_2OH$$
Lävulose

$$CH_2OH.CH.OH.CHOH.CHOH.CHOH.CH<^{OH}_{CN}$$
Nitril der Dextrosecarbonsäure

$$CH_2OHCHOH.CHOH.CHOH.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CN}CH_2OH$$
Nitril der Lävulosecarbonsäure

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COOH$$
Dextrosecarbonsäure

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.\underset{\displaystyle COOH}{C}OH.CH_2OH$$
Lävulosecarbonsäure

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH \qquad CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{\displaystyle CH_3}{C}H.COOH$$
normale Heptylsäure — Methylnormalbutylessigsäure.

Diese Methode ist bereits im Jahre 1886 gefunden und benutzt worden, indessen hat dieselbe auch in dem Zeitraum, welchen die vorliegende Übersicht umfaſst, zur Erkennung der Konstitution anderer Zuckerarten vielfache Anwendung gefunden, wie sich aus den speziellen Teile ergiebt.

IV. Oxydation der mehrwertigen Alkohole. Durch Unterss. von Gorup-Besanez und Dafert ist bekannt, daſs bei der Oxydation von Mannit mit Salpetersäure eine Zuckerart, und zwar Lävulose gebildet wird. E. Fischer und Hirschberger haben dann unter den Oxydationsprodd. eine neue Zuckerart — die Mannose — aufgefunden. Die Rk. ist von E. Fischer und Tafel auf andere mehrwertige Alkohole ausgedehnt worden. So entstehen aus Glycerin, Erythrit (**87.** 691) und Dulcit (**88.** 277) zuckerartige Körper, welche durch Phenylhydrazin in die charakteristischen Osazone übergeführt wurden. Besonders eingehend ist die Oxydation des Glycerins studiert worden (s. a. Grimaux **87.** 629). E. Fischer und Tafel wendeten als Oxydationsmittel später Brom u. Soda (**88.** 277) an u. empfehlen schlieſslich als die geeignetste Methode die Oxydation des Bleiglycerates durch dampfförmiges Brom. Es scheinen bei diesen Oxydationen hauptsächlich die betreffenden Ketonalkohole gebildet zu werden, so Lävulose aus Mannit, Dioxyaceton aus Glycerin (**88.** 272). In geringerer Menge entstehen die Aldehydalkohole (Mannose, Glycerinaldehyd).

V. Die Zuckerarten im einzelnen. Nachstehend soll in einzelnen Kapiteln das Neue, was in den letzten Jahren über die Zuckerarten bekannt geworden ist, kurz zusammengestellt werden.

1. *Dextrose (Traubenzucker).* Vorkommen. Traubenzucker konnte erhalten werden aus dem Salepschleim (Tollens, Gans **88.** 1090), Laminariaschleim (Bauer **89.** 537), der Kalmuswurzel (Thoms **88.** 972), dem Naringin und Hesperidin (Will **87.** 719). Sie wurde von Tollens und Gans (**88.** 1090) als Spaltungsprod. der Raffinose nachgewiesen. Daſs die Phlorose und Crokose mit Dextrose identisch sind, ist bereits erwähnt worden.

Zur Darstellung der Dextrose im groſsen wird von Berge die Behandlung von Stärke mit SO_2 unter Druck, von Seyberlich und Trampedach Kochen von Stärke mit Salpetersäure (**87.** 346. 738; **89.** I. 331) und Krystallisierenlassen des Zuckers aus alkal. Lsg. empfohlen.

Auf das Drehungsvermögen der Dextroselsgg. sind verschiedene optisch-inaktive Substanzen von Einfluſs. Nach MAQUAIRE (**88.** 1295) wird es durch Bleiessig vermindert nach PRIBRAM (**88.** 1094. 1352) durch Aceton vermehrt, durch Harnstoff, Ammoniumcarbonat und Phosphat ebenfalls vermindert.

Zum Nachweis der Dextrose empfehlen TOLLENS und GANS die Oxydation mit Salpetersäure. Es entsteht dabei Zuckersäure, welche als saures Kalisalz abgeschieden und ins Silbersalz übergeführt wird (**88.** 1090). Ferner werden folgende neue Rkk. vorgeschlagen, insbesondere für den Nachweis des Zuckers im Harn: Zuckerlsgg. mit einigen Tropfen Goldchlorid und Kalilsg. gekocht, geben nach dem Abkühlen eine intensiv violette Färbung (AGOSTINI **87.** 99). Wenn Zuckerlsgg. mit Ferrosulfat und Kali erhitzt werden, so zeigt der Nd. eine dunkelgrüne, allmählich in schwarz übergehende Färbung; die Fl. ist braunrot bis schwarz (MARSON **87.** 1362). Nach CRISMER (**88.** 1510) wird eine Lsg. von Safranin durch Traubenzucker entfärbt, während dies andere im Harn vorkommende Substanzen nicht thun. Derselbe giebt an (**89.** I. 480), daſs Kaliumquecksilberjodid mit Glykose einen Nd. liefert, welcher mit KCN-Lsg. schwarz wird. Die Rk. ist eine allen Aldehyden gemeinsame. Zur Erkennung der Dextrose kann ferner deren Überführung in charakteristische Derivate (s. u.) dienen.

Für die quantitative Bestimmung der Dextrose und anderer Zuckerarten sind schon seit geraumer Zeit mehrere Methoden bekannt. In neuerer Zeit ist die Gärungsmethode (d. h. die Bestimmung von A., resp. CO_2 nach der Vergärung) von JODLBAUER (**88.** 769) genauer ausgearbeitet worden. Die Dextrose liefert bei Beachtung seiner Vorsichtsmaſsregeln 46,54% CO_2. GRÉHAUT und QUINQUAUD (**88.** 769) halten die Anstellung eines Kontrollversuchs mit Hefe und reinem W. für notwendig. — Zur besseren Erkennung der Endreaktion bei der Titrierung von Zucker mittels FEHLING'scher Lsg. setzt CAUSSE (**89.** I. 116) Kaliumferrocyanid zu der alkal. Kupferlsg. Wenn alles Cu reduziert ist, entfärbt sich die Fl., ohne daſs Kupferoxydul ausgeschieden wird. WILL (**87.** 1410) schlägt vor, im Harn den Traubenzucker als Barytverb. durch A. niederzuschlagen. In dem Nd. kann Ba und der Zucker bestimmt werden.

Derivate des Traubenzuckers: *Pentaacetylglykose*, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, entsteht nach KÖNIGS und ERWIG (**89.** II. 251), wenn reine Dextrose in heiſses Essigsäureanhydrid bei Ggw. von etwas Chlorzink eingetragen wird. Krystallisiert aus sd. A. in feinen weiſsen Nadeln (F. 111—112°, wl. in W. und k. A., ll. in Ä. und Bzl).

*Dextrosephenylhydrazon**, $CH_2OH(CHOH)_4.CH : N_2H.C_6H_5$, weiſse Krystallmasse, F. 144—145°, ll. in W. (E. FISCHER **87.** 638).

*Phenylglykosazon**, $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$, identisch mit den aus Lävulose, Akrose und Mannose entstehenden Osazonen, bildet gelbe Nädelchen (F. 204°) und ist linksdrehend (E. FISCHER **87.** 638).

*Glykoson**, $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CHO$, ist ein in der Kälte erstarrender Sirup, welcher, wie schon oben erwähnt, durch Zers. des Phenylglykosazons mit Salzsäure dargestellt wird. Es ist schwach linksdrehend, giebt leicht mit Phenylhydrazin Phenylglykosazon zurück und reduziert FEHLING'sche Lsg. (E. FISCHER **88.** 1305; **89.** I. 250).

Glykosonmethylphenylhydrazon, $C_6H_{10}O_5 : N.N(CH_3).C_6H_5$, aus Methylphenylhydrazin und Glykoson, bildet gelbliche Krystalle (F. 171°, ll. in k. W. und h. A.). Ähnlich ist das Diphenylhydrazon, dagegen ist das einfache Phenylhydrazon des Glykosons nicht faſsbar (E. FISCHER **89.** I. 250).

---

* Bildungsweise und allgemeine Eigenschaften der mit * bezeichneten Substanzen sind schon in der allgemeinen Einleitung erwähnt.

Methylphenylglykosazon, $CH_2OH.(CHOH)_3.\begin{matrix}CHN.N(CH_3).C_6H_5\\ CH:N.N(CH_3)C_6H_5\end{matrix}$, ist nicht direkt aus Dextrose und Methylphenylhydrazin, sondern nur aus Glykoson darstellbar. Es krystallisiert in gelbroten Nadeln (F. 152° zers., unl. in W., ll. in A.) (E. FISCHER **89.** I. 250).

*Diglyko-o-diamidobenzol**, $C_{18}H_{28}N_2O_{10} + 2H_2O$, bildet sich aus 2 Mol. Dextrose und 1 Mol. o-Phenylendiamin bei Abwesenheit von Säuren und ist ein in weifsen Nadeln krystallisierender Körper von bitterem Geschmack, welcher in W. ll., in A. und Ä. unl. ist, FEHLING'sche Lsg. reduziert und die Polarisationsebene des Lichtes links dreht (GRIESS, HARROW **87.** 1111). Das entsprechende *Diglyko-m-p-diamidotoluol* hat HINSBERG (**87.** 488) dargestellt.

Anhydroglyko-o-diamidobenzol, $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\ N=C.(CHOH)_3.CH_2OH\end{matrix} + 2H_2O$, entsteht aus gleichen Mol. Dextrose und o-Phenylendiamin bei Ggw. von Säuren (GRIESS, HARROW) und ebenfalls aus Glykoson (E. FISCHER **89.** I. 250). Es ist ll. in h. W. und A., von schwach basischem Charakter und krystallisiert in weifsen Nadeln. Sein Homologes, das *Anhydroglyko-m-p-diamidotoluol* ist von E. FISCHER (**89.** I. 250) aus Glykoson und o-Toluylendiamin dargestellt worden.

*Glyko-o-diamidobenzol**, $C_{12}H_{16}N_2O_5$, entsteht aus Dextrose und o-Phenylendiamin neben der eben erwähnten Anhydroverb., ist leichter l. und stärker basisch und krystallisiert in weifsen Blättchen (GRIESS, HARROW). Entsprechend bilden sich *Glyko-m-p-diamidotoluol* und *Glyko-γ-diamidobenzoësäure*, $C_{13}H_{16}N_2O_7$. Letztere giebt Salze mit Säuren und Basen, ist sehr beständig gegen Salzsäure und Barytwasser und dreht die Polarisationsebene nach rechts (GRIESS, HARROW **87.** 1111).

Dextroseanilid, $C_6H_5.N:C_6H_{12}O_5$, krystallisiert in Blättchen (F. 147°), ebenso das Toluidid. Beide Verbb. sind linksdrehend und reduzieren die FEHLING'sche Lsg.

Über die *Verbindungen der Dextrose mit Aldehyden* ist bereits oben das Nötige mitgeteilt.

Verbindungen der Dextrose mit Chloral. HEFFTER (**89.** I. 784) erhielt beim Erwärmen der beiden Substanzen zwei isomere, rechtsdrehende, und FEHLING'sche Lsg. reduzierende Derivate, $C_8H_{11}O_6Cl_3$, von denen das eine in Blättchen (F. 230°, ll. in h. A. u. Ä.), das andere in sll. Nadeln (F. 186°), welche giftig sind, krystallisiert. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen daraus zwei reduzierende Säuren (F. 200°, resp. 215°).

Oxydation. $KMnO_4$ im Überschusse verbrennt nach SMOLKA (**87.** 428) den Zucker vollständig; bei Anwendung geringerer Mengen entstehen CO_2, Oxalsäure und Ameisensäure. Rotes HgO und Barytwasser führen Dextrose vorwiegend in *Glykonsäure* über (HERZFELD, **87.** 531); sehr glatt gelingt die Darstellung der letzteren durch Kochen mit gelbem HgO, wobei zuerst das in Nadeln krystallisierende Quecksilberoxydulsalz gebildet wird (HEFFTER **89.** I. 783).

Zuckersäure. Da diese Säure nur aus Dextrose bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht, so wird als Ausgangsmaterial zur Darst. derselben die Stärke empfohlen, welche ja bei der Hydrolyse ausschliefslich Dextrose liefert. Beim Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure können Krystalle einer Zuckerlaktonsäure, $C_6H_8O_7$ (F. 130°), erhalten werden. Neutrale Salze dieser Säure existieren nicht, sondern gehen in die sauren, zuckersauren Salze über (SOHST **88.** 323). Das Lakton einer *Diacetylzuckersäure*, $C_4H_3O_2-\begin{matrix}CH-CH-O-CO\\ CO\text{-}O\text{-}CH\text{———}CH.C_2H_3O_2\end{matrix}$, hat MAQUENNE (**88.** 72) aus Essigsäureanhydrid, saurem, zuckersauren Kali und konz. H_2SO_4 dargestellt (wl. Nadeln, F. 188°). Das Diphenylhydrazid der Zuckersäure (F. 260°) soll nach demselben identisch mit dem Diphenylhydrazid der KILIANI'schen Metazuckersäure sein (?). Bei

anhaltendem Kochen von zuckersaurem Kali mit 30%ig. HCl (SCHRÖTTER **88**. 1092), oder beim Erhitzen von Zuckersäure mit Salzsäure auf 150° (SOHST **88**. 323) entsteht neben Huminsubstanzen *Dehydroschleimsäure*.

Glykuronsäure. Diese aus Euxanthinsäure durch Spaltung entstehende Säure steht nach den Verss. von THIERFELDER (**87**. 843) in naher Beziehung zum Traubenzucker und besitzt die Konstitution $CHO.(CHOH)_4.COOH$. Die Alkalisalze krystallisieren gut; das Anhydrid, $C_6H_8O_6$, dreht nach rechts und besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie Dextrose. Essigsaures Phenylhydrazin liefert eine in gelben Nadeln krystallisierende Verb., $C_{42}H_{48}N_{10}O_{10}$ (F. 114—115°). Unter der Einw. von Brom entsteht Zuckersäure. Durch sd. verd. HCl wird eine Säure, $C_6H_6O_8$ (F. 197°), gebildet, welche alkalische Kupferlsg. reduziert. Durch Benzoylieren der Glykuronsäure entsteht die Verb. $C_6H_8O_7(C_6H_5.CO_2)_2$, welche in W. unl., in A. ll. ist. Mit Anilin giebt glykuronsaures Kali unter Wasseraustritt anilinglykuronsaures Kali, $C_{12}H_{14}O_6NK$, dessen wss. Lsg. unbeständig ist. Ganz ähnlich wirkt Toluylendiamin. Durch Alkalien wird die Glykuronsäure in Oxalsäure, Brenzkatechin und Protokatechusäure verwandelt, durch Kloakenschlamm wird sie in Gärung versetzt (THIERFELDER **89**. I. 152).

2. *Lävulose (Fruchtzucker)*, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$. Die Darstellung reiner krystallisierter Lävulose aus Inulin beschreiben neuerdings KÖNIG u. SCHUBERT (**87**. 1347) und HERZFELD (**88**. 661). Erstere erhalten durch Umkrystallisieren aus A. meſsbare beständige Krystalle, welche nach SCHUSTER rhombisch mit dem Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}800\,673:1:0{,}906\,744$ sind, den Axenwinkel 65°10′ besitzen und Tendenz zur Hemimorphie und Zwillingsbildung zeigen. Letzterer erhielt sehr hygroskopische und unbeständige Krystalle.

Über das Drehungsvermögen der Lävulose sind sehr mannigfaltige, zum Teil sehr differierende Angaben veröffentlicht worden. Die Zahlen für reine Lävulose sind niedriger gefunden worden, als die aus der Rotation des Invertzuckers abgeleiteten (KÖNIG, SCHUBERT **87**. 1347; WINTER **87**. 1373; **88**. 662; KÖNIG, JESSER **88**. 1261). Es hat sich gezeigt, daſs die Linksdrehung bei der Behandlung der Lävulose mit Mineralsäuren stark zunimmt, woraus sich die abweichenden Zahlen des Invertzuckers erklären (JUNGFLEISCH, GRIMBERT **89**. I. 249). Das Drehungsvermögen nimmt ferner mit der Zeit bis zu einer gewissen Grenze ab, in gleichem Sinne wirkt erhöhte Temperatur, und auch die Konzentration der Lsgg. ist von Einfluſs (JUNGFLEISCH, GRIMBERT **88**. 1203). A. vermindert gleichfalls das Drehungsvermögen, was nach WINTER (**87**. 1373) auf der Bildung eines Alkoholats, $C_6H_{11}O_6(C_2H_5)$, beruht. Die Verschiedenheit der Untersuchungsresultate veranlaſst HERZFELD (**88**. 1502) zu der Vermutung, daſs vielleicht zwei Lävulosen existieren.

Das Reduktionsvermögen reiner Lävulose gegen alkalische Kupferlsg. ist geringer, als das der Dextrose; das spez. Gewicht bei 7,5° ist 1,6691 (KÖNIG, JESSER **88**. 1261).

Vorkommen und Entstehung. Lävulose wurde als Spaltungsprod. eines aus Iris Pseudacorus gewonnenen Kohlenhydrates, des Irisins, aufgefunden (EKSTRAND, JOHANSON **88**. 176). Sie ist ferner neben Galaktose und Dextrose ein Bestandteil der Raffinose (TOLLENS, HÄDICKE **87**. 751). Aus Dextrose kann Lävulose auf folgenden Wegen gewonnen werden: Phenylglykosazon, welches aus beiden Zuckerarten nach der FISCHER'schen Rk. entsteht (**87**. 638), geht durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in eine Base, das *Isoglykosamin*, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2.NH_2$, über. Wird oxalsaures Isoglykosamin mit Natriumnitrit behandelt, so entweicht Stickstoff, und Lävulose bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_{13}NO_5 + HNO_2 = C_6H_{12}O_6 + N_2 + H_2O$$

(E. FISCHER, TAFEL **87**. 1492).

Ebenso liefert das durch Spaltung des Phenylglykosazons mittels konz. HCl entstehende Glykoson, $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CHO$, bei der Reduktion Lävulose neben Mannit (E. FISCHER **89**. I. 250).

Reaktionen. Beim Erwärmen von Lävulose mit Resorcin und HCl färbt sich die Fl. eosinrot (IHL **87**. 154). Die Rk. tritt nur bei den Kohlenhydraten ein, welche bei der Spaltung Lävulose geben (SELIWANOFF **87**. 308), ist also für diese charakteristisch.

Verbindungen der Lävulose. WINTER (**87**. 1373) beschreibt eine krystallisierte Verb. von 1 Tl. Dextrose mit 2 Tln. Lävulose. Wegen der Existenz dieser Verb. ist eine Trennung der beiden Zuckerarten durch A. nicht möglich. Ein Acetylderivat der Lävulose konnte nicht erhalten werden. Dagegen geht sie Verbb. ein mit Calciumoxyd, Bleioxyd, Chlorblei, Bleinitrat und Wismutnitrat.

Das *Anilid der Lävulose** hat SOROKIN (**87**. 1545) in Form von rechteckigen Tafeln neben viel sirupförmigen Prodd. erhalten; das Toluidid konnte nicht rein dargestellt werden (**89**. I. 283).

Bei der Oxydation der Lävulose mit Quecksilberoxyd und Barytwasser oder mit Brom wird normale rechtsdrehende *Trioxybuttersäure*, $CH_2OH.(CHOH)_2.COOH$, erhalten (HERZFELD **88**. 661).

3. *Invertzucker.* Der Invertzucker, d. h. der bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren entstehende Zucker ist nach der verbreitetsten Ansicht ein Gemenge gleicher Teile von Dextrose und Lävulose. Die Untersuchung des Drehungsvermögens des Invertzuckers hat jedoch andere Zahlen ergeben, als man bei obiger Voraussetzung und nach dem bekannten Drehungsvermögen von reiner Dextrose und Lävulose erwarten sollte. Man nahm daher öfters auch andere Verhältnisse der Mischung von Dextrose und Lävulose an, zumal beobachtet wurde, dafs Mischungen von gleichen Molekülen reiner Dextrose und reiner Lävulose andere optische Eigenschaften zeigten, als der Invertzucker (WINTER **87**. 1373; **88**. 662). Andere Erscheinungen dagegen, z. B. die Reduktionsfähigkeit, gegen alkalische Kupferlsg. etc. sprachen für die ursprüngliche Ansicht (KÖNIG, JESSER **88**. 1262 etc.). Durch die bei der Lävulose angeführte Beobachtung, dafs die bei der Inversion zur Anwendung kommenden Mineralsäuren das Drehungsvermögen der Lävulose erhöhen, erklärt sich der obige Widerspruch. Die Frage wurde endgültig entschieden durch Verss. von JUNGFLEISCH und GRIMBERT (**88**. 1204; **89**. I. 249), welche Rohrzucker durch 5%ige Essigsäure invertierten u. bei dem so dargestellten Invertzucker genau das gleiche Rotationsvermögen beobachteten, wie bei einem Gemische gleicher Teile Dextrose und Lävulose. Über Bestimmungen des Invertzuckers s. **87**. 367. 1060. 1529; **88**. 953).

4. *Galaktose.* Die Konstitution der Galaktose als Aldehydalkohol, $CH_2OH(CHOH)_4.CHO$, ist von KILIANI (**88**. 574) nachgewiesen worden. Durch Einw. von Blausäure auf den Zucker entsteht nämlich das Amid der Galaktosecarbonsäure, $CH_2OH(CHOH)_4.CHOH.CONH_2$, und diese liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Lakton der normalen γ-Oxyheptylsäure neben normaler Heptylsäure. Trotz ihrer grofsen Verschiedenheit besitzt also Galaktose die gleiche Strukturformel wie Dextrose. Die Unterschiede finden ihre Erklärung in der Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Vorkommen. Man hat Galaktose gewonnen aus Raffinose (TOLLENS, HÄDICKE, BAUER **87**. 272. 751), aus Caragheenmoos (TOLLENS, HÄDICKE, BAUER), aus Agar-Agar und linksdrehendem Gummi arabicum (KOCH **87**. 408), aus Pflaumen- und Pfirsichgummi (BAUER **88**. 575. 1093); aus Rotklee und Luzerne (SCHULZE, **89**. I. 290).

Eigenschaften. LIPPMANN (**87**. 750) findet den F. der Galaktose bei 166

bis 168°. Die Rotation einer 10%ig. Lsg. zeigt für α_D den Wert +81,5. Daſs die Galaktose gärungsfähig ist, wurde oft bestritten, von TOLLENS und STONE (**88**. 973) aber nachgewiesen (s. die Einleitung).

Verbindungen der Galaktose. *Galaktosephenylhydrazon* * entsteht aus Phenylhydrazin und Galaktose rascher, als das Dextrosederivat. Es bildet farblose Nadeln von der Zus. $C_6H_{12}O_5.N_2H.C_6H_5$. (F. 158°).— *Galaktosazon*. Der F. ist unsicher, die Verb. bräunt sich bei 188°, schm. bei 193—194° (E. FISCHER **87**. 638). — *Galaktoson*, $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CHO$, entsteht wie Glykoson bei der Spaltung des Osazons zu 40% der Theorie (E. FISCHER **89**. I. 250). — *Isonitrosogalaktose*, $C_6H_{11}O_6.NOH$. Im Gegensatze zu anderen Zuckerarten giebt Galaktose mit Hydroxylamin eine krystallisierte Verb. (F. 175—176°); ll. in h. W., unl. in A. und Ä. (RISCHBIETH **87**. 1457). — *Galaktoseanilid*, $C_6H_{12}O_5.N.C_6H_5$, trikline Prismen, linksdrehend. *Galaktose-p-toluidid*, F. 139°, zers. (SOROKIN **87**. 1545; **88**. 739; **89**. I. 283). — *Galakto-o-diamidobenzol*, $C_6H_4<^{NH}_{NH}(C_6H_{10}O_5)$, aus Galaktose und o-Phenylendiamin, bildet weiſse Nadeln (F. 246° unter Zers.) ist gegen Alkalien und Säuren beständig und bildet mit Säuren krystallisierende Salze. *Galakto-γ-diamidobenzoësäure*, $COOH.C_6H_3(NH_2)_2.C_6H_{10}O_5 + H_2O$, krystallisiert in Wärzchen (GRIESS, HARROW **88**. 101). — *Galaktosecarbonsäure*, $CH_2OH.(CHOH)_5.COOH$, entsteht bei der Verseifung ihres Amides (F. 194°), welches aus Galaktose und Blausäure dargestellt wird (MAQUENNE **88**. 325). Sie krystallisiert in weiſsen Nädelchen (F. 145°) und geht beim Erhitzen ihrer Lsg. in ein neutrales amorphes Anhydrid über (KILIANI **88**. 574). — *Carboxygalaktonsäure*, $C_7H_{12}O_9$, bildet sich aus obiger Säure bei der Oxydation mit HNO_3 und krystallisiert in wl. tafelförmigen Prismen (F. 171° unter Zers.). Ihre sauren Alkalisalze krystallisieren. — *Aldehydgalaktonsäure* (KILIANI **89**. I. 463), resp. ein Lakton derselben, $C_7H_{10}O_7$, entsteht, wenn die Oxydation der Galaktosecarbonsäure vor der Beendigung unterbrochen wird (Prismen, F. 205°). Sie reduziert FEHLING'sche Lsg. u. giebt ein Phenylhydrazon, $C_{13}H_{16}N_2O_6$ (F. 166°) (KILIANI **89**. II. 178). — *Schleimsäure*. Diese Säure entsteht bekanntlich aus der Galaktose bei der Oxydation. Man erhält nach LIPPMANN (**87**. 750) bis zu 77% davon. MAQUENNE (**88**. 72) beschreibt ein Tetraacetylderivat derselben (Nadeln, F. 266°), $C_4H_4(CO_2.CH_3)_4(COOH)_2 + 2H_2O$, welches durch Alkalien sofort zerfällt.

5. *Dulcitose*. Der Dulcit ist der sechswertige A., $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$, welcher aus der Galaktose durch Reduktion entsteht und sich fertig gebildet in Melampyrum vorfindet. Bei der Oxydation mit Brom und Soda giebt er, wie die mehrwertigen Alkohole überhaupt (s. o.), eine Zuckerart, $C_6H_{12}O_6$, welche alkalische Kupferlsg. reduziert. Rein dargestellt wurde nur das Dulcitosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches im Aussehen und in Löslichkeitsverhältnissen die gröſste Ähnlichkeit mit Galaktosazon besitzt, sich aber von diesem durch einen höheren F. (205—206°) unterscheidet und demnach vorläufig als Abkömmling einer neuen Zuckerart, „*Dulcitose*" angesehen werden muſs (FISCHER, TAFEL **88**. 278.) (Forts. folgt in nächster Nr.).

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Cailletet und **E. Colardeau**, *Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes*. (An. [6.] **17**. 269—81. — C. **89**. II. 353.) ARENDT.

E. Frankland, *Beiträge zur Chemie der Akkumulatoren*. Vf. hat vor mehreren Jahren gezeigt, daſs kein irgend merkbarer Teil der Akkumulatorwirkung auf okkludiertem Gase beruhe, sondern daſs der Akt der Ladung wesentlich in der Zers. und der Akt der Entladung wesentlich in der Wiederbildung von Bleisulfat bestehe. Bei

Fortsetzung dieser Verss. zeigte es sich bald, daſs das in der Zelle gebildete und zers. Bleisulfat nicht das bekannte weiſse Sulfat sein könne, weil in dem ersten Falle das aktive Material der Platten immer gefärbt bleibt, und zweitens weil immer, wenn durch abnorme Rk. das weiſse Sulfat erzeugt wird, dasselbe nur mit der äuſsersten Schwierigkeit von dem elektrischen Strome zers. wird. Um einiges Licht über die Zus. des gebildeten und zers. Sulfats zu erhalten, untersuchte Vf. die Einw. von verd. Schwefelsäure auf Bleiglätte und Mennige. Fein gepulverte Bleiglätte wurde mit verd. Schwefelsäure behandelt, bis die Fl. nach längerem Verreiben stark sauer blieb. Das unl. bräunliche Prod. wurde mit W. gewaschen u. getrocknet. Die Zus. stimmte nahe mit $(SO_3)_3(PbO)_5$ überein. Dann wurde Mennige genau in derselben Weise behandelt, wie die Glätte. In dem rötlichbraunen Prod. wurde SO_3, PbO und überschüssiger O bestimmt, die Analyse ergab $S_2Pb_3O_{10}$. Es ist nun in hohem Grade wahrscheinlich, daſs eins oder das andere dieser Salze an dem elektrolytischen Prozeſs in den Akkumulatoren sich beteiligt. Ist das bräunliche Salz das aktive Material der Zellen, so drücken die folgenden Gleichungen die elektrolytischen Rkk. der Zellen aus.

Bei der Ladung, positive Platten: $S_3Pb_5O_{14} + 3H_2O + O_5 = 5PbO_2 + 3H_2SO_4$.
Bei der Ladung, negative Platten: $S_3PbO_{14} + 5H_2 = 5Pb + 3H_2SO_4 + 2H_2O$.
Bei der Entladung, positive Platten: $5PbO_2 + 3H_2SO_4 + 5H_2 = S_3Pb_5O_{14} + 8H_2O$.
Bei der Entladung, negative Platten: $5Pb + 3H_2SO_4 + O_5 = S_3Pb_5O_{14} + 3H_2O$.

Ist dagegen das rötliche Salz das aktive Material, so hat man:

Bei der Ladung, positive Platten: $S_2Pb_3O_{10} + O_2 + 2H_2O = 3PbO_2 + 2H_2SO_4$.
Bei der Ladung, negative Platten: $S_2Pb_3O_{10} + 4H_2 = 3Pb + 2H_2SO_4 + 2H_2O$.
Bei der Entladung, positive Platten: $3PbO_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2 = S_2Pb_3O_{10} + 4H_2O$.
Bei der Entladung, negative Platten: $3Pb + 2H_2SO_4 + 2O_2 = S_2Pb_3O_{10} + 2H_2O$.

Die Betrachtung dieser Gleichungen läſst eine Thatsache erkennen, welche man schon in der Praxis bemerkt hat, nämlich, daſs bei dem roten Salz halb so viel aktives Material elektrolytisch auf der negativen Platte zers. wird als auf der positiven Platte. Es folgt daraus, daſs das Gewicht des aktiven Materials auf der negativen Platte nur die Hälfte von dem auf der positiven Platte zu betragen braucht. Denn bei der Zers. des Elektrolyten werden äquivalente Mengen von O und H entwickelt, d. h. zwei Atome H für je ein Atom O. Bei der Zers. des roten Bleisalzes sind aber viermal soviel H-Atome zur Reduktion bis zu metallischem Blei erforderlich, wie O-Atome nötig sind, um das Blei des Salzes in Superoxyd zu verwandeln. (ChN. **60**. 100—2. 30/8.)

SACHSSE.

H. N. Warren, *Bleichen bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser.* Vf. hat beobachtet, daſs das mit Indigkarminlsg. gefärbte W. zunächst grünlich, dann farblos wurde. Curcumalsg. und andere Farbstoffe wurden auch entfärbt. (ChN. **60**. 103. 30/9.)

SACHSSE.

C. L. Weber, *Über absolute Geschwindigkeit der Ionen.* Wenn bei der Elektrolyse von z. B. $CuSO_4$ die Stromdichte eine bestimmte Grenze überschreitet, so wird an der Kathode auſser dem Metall Gas abgeschieden. Vf. faſst diesen Vorgang nun dahin auf, daſs bei diesem Grenzwert der Stromstärke sich das gesamte in Lg. befindliche Salz an der Leitung beteiligt; wird derselbe überschritten, so soll die Geschwindigkeit des Ions Cu nicht mehr genügen, um in jedem Augenblicke die ausgeschiedene Cu-Menge durch Wanderung zu ersetzen, so daſs sekundäre Prozesse auftreten müssen. Für die Geschwindigkeit, die bei dieser Stromstärke das Kupferion besitzt, leitet Vf. den Ausdruck:

$$v = \frac{m}{N}$$

ab, wo N die Konzentration und m die bei der betr. Stromstärke auf der Flächen-

einheit abgeschiedene Menge des Cu bedeuten. Es werden eine Anzahl Bestimmun des Grenzwertes der Stromdichte mitgeteilt, welche an $CuSO_4$, $CdSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ v genommen sind; dieselben liefern Zahlen, die ungefähr von derselben Größenordnu sind, wie sie von Fr. Kohlrausch auf einem anderen, unvergleichlich zuverlässige Wege erhalten wurden. Bei $Zn(NO_3)_2$ liefern die Messungen das sehr unwahrsch liche Resultat, daſs die Beweglichkeit des Zn mit der Konzentration abnimmt, u hält daher Vf. es nicht für ausgeschlossen, daſs anderweitige Komplikationen a treten. (ZP. **4**. 182—88. 20/8. [Juni.] München.) Nernst.

Max Althausse und **Gerhard Krüss**, *Beziehungen zwischen Zusammensetzu und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen.* Aus früheren Unters. v Krüss (**88**. 849) hatte sich ergeben, daſs fast ohne Ausnahme durch Einführung v Methyl, Äthyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den C-Gehalt ei Verb. erhöhen, wie auch durch die Carboxylgruppe, eine Verschiebung aller Ab tionen im Spektrum nach Rot hin bewirkt wird, daſs jedoch eine Verschieb der Absorptionsstreifen gegen das blaue Ende eintritt, sowie in einer organisch Verb. ein Atom H durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt wird. In der v liegenden Arbeit bestätigen die Vff. die Richtigkeit dieser Sätze durch Unters. *stituierter Thionine.* Aber auch die Addition von H zu einem organischen Farbst hat einem nicht unbeträchtlichen und, wie es scheint, gesetzmäſsigen Einfluſs auf d Spektrum desselben. Eine Addition von H zu einem organischen Farbstoff versch die Absorptionen im Spektrum desselben nach Blau hin.

Was die Beziehungen zwischen Zus. und Absorptionsspektrum im allgemei anlangt, so sind dieselben identisch mit denjenigen zwischen Farbe und Zus. ei Verb. Untersucht man also einen Farbstoff in der Weise mittels des Spektrosk daſs man genau miſst, welche Lichtarten von eventuell technisch verwendeten Lö des Farbstoffes durchgelassen werden, so kann man an der Hand der mitgeteilten Ge setzmäſsigkeiten ziemlich genau voraussagen, wie die Farbe eines von der ersteren Verb. abgeleiteten Derivats beschaffen ist. Besitzt zum Beispiel die Grundsubstanz im Spektrum einen Streifen, welcher das Blau absorbiert, so wird durch Einführung von Methyl oder Äthyl ein Körper erhalten, in dessen Farbe mehr Blau und weniger Grün zur Wirkung kommt. Hat dagegen die Muttersubstanz im Rot einen Absorptionsstreifen, so wird die Farbe derselben durch Äthylierung röter, indem der Streifen gegen Ultrarot hin verschoben wird. (B. **22**. 2065—70. 23/9.) Sachse.

St. Pagliani, *Über einige Ableitungen aus der Theorie von van't Hoff über das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen.* (Gz. **19**. 453—77. I. S. — C. **88**. II. 355.) Bornträger.

Constantin Klinge, *Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode.* Vf. hat mit dem von Auwers (**88**. 508) angegebenen Apparate eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt, wobei er aber den Krystalleinwurf behufs Einleitung des Gefrierens wegläſst und dafür, wie von Hollemann (**88**. 705) geschehen, das Lösungsmittel durch Unterkühlung bis zu 0,5° zum teilweisen Erstarren bringt. Als Lösungsmittel dienten Eisessig und Phenol. Die Temperatur wurde bis auf Hundertelgrade abgelesen; die verschiedenen Beobachtungen variierten nicht merklich. (D. **70**. 218—19. 7/8.) Nernst.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über die plötzliche Änderung in der Löslichkeit von Salzen, welche durch Bildung zweier flüssiger Schichten veranlaſst wird.* Kürzlich (**89**. I. 500) hat Vf. den Nachweis erbracht, daſs jeder festen Verb. eines Salzes mit W. eine bestimmte Löslichkeit zukommt, welche durch eine mit der Temperatur sich stetig ändernde Kurve dargestellt werden kann; letztere kann unterbrochen werden, sobald das W. den kritischen Punkt passiert, oder die feste Verb. des Salzes mit dem W. ihre Zus. ändert. Vf. erörtert nun noch einen dritten Fall, wo die Löslich-

keit sich sprungweise ändert, und welcher dann eintritt, wenn der feste Körper, dessen Löslichkeit man untersucht, in den flüssigen Zustand übergeht. Hierfür bieten die von ALEXEJEW (W. **28**. 305. 1886) untersuchten Löslichkeiten der Benzoësäure und des Phenols Beispiele, die auch insofern von Interesse sind, als sie neue Beispiele von „vierfachen Punkten" (**88**. 270) bieten. Wenn sich, wie in den meisten Fällen, die Zus. des festen Körpers beim Übergang in den flüssigen Zustand ändert, so erhält die Löslichkeitskurve nicht nur eine andere Richtung, sondern macht gleichzeitig einen plötzlichen Sprung. Quantitativ hat Vf. die Verhältnisse am Kaliumsalz des Trinitrooxyphenylmethylnitramins verfolgt; eine Anzahl anorganischer Salze mit nicht zu hoch liegendem F. mischten sich, wie auch ETARD (**89**. I. 498) fand, in der Nähe ihres F. mit W. in jedem Verhältnis, und teilte sich daher die Lsg. nicht in zwei flüssige Schichten. Wohl aber zeigte $AsBr_3$ das gesuchte Verhalten; dieser Körper schmilzt bei 27,5°, in Berührung mit Wasser, worin er wenig l. ist, aber schon bei 24°. Bei Salzhydraten, von denen viele einen niedrig gelegenen F. besitzen, hat man eine Bildung zweier Schichten noch nicht beobachtet, indem sich gewöhnlich in der Nähe ihres F. ein anderes festes Hydrat von geringerem Wassergehalt bildet. (RPB. **8**. 257—72. 2/8. [1/7.] Lab. LEIDEN.) NERNST.

J. W. Retgers, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen.* II. Vf. hatte früher (**89**. I. 737) eine Methode ausgearbeitet, um die D. von Salzen durch Schweben in einer Mischung von Jodmethylen und Bzl. zu bestimmen, doch war dieselbe naturgemäfs auf Salze von kleinerer D., als dem Jodmethylen zukommt (3,3) beschränkt. Man kann jedoch, wie von ROSENBUSCH angegeben, auch nach der gleichen Methode die D. von schwereren Körpern bestimmen, wenn man dieselben mit einem leichteren Schwimmer vereinigt, in welchem Falle man natürlich das Gewicht sowohl des Körpers wie des Schwimmers bestimmen mufs. Als Schwimmer verwendete Vf. nun in Hufeisenform gebogene Glasstäbchen, zwischen deren freien Enden der von Mutterlaugeneinschlüssen freie Krystall eingeklemmt wird. Selbstverständlich büfst hierbei die Methode an Genauigkeit ein, kann jedoch nach den Messungen des Vf.'s bei geeigneter Wahl des Gewichtes von Schwimmer und Krystall mehr leisten, als irgend eine andere Methode. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

	D	t		D	t
PbN_2O_6	4,531	24°	$AgNO_3$	4,352	20°
$BaBr_2 + 2aq$	3,827	20°	$AgClO_3$	4,401	23°.

(ZP. **4**. 189—205. 20/8.) NERNST.

Svante Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.* Die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch Säuren nimmt aufserordentlich stark mit der Temperatur zu, viel stärker als irgend eine physikalische Eigenschaft der Lsg., wie etwa innere Reibung oder Leitvermögen. Aus anderen Gründen erscheint es nun wahrscheinlich, dafs die invertierende Wirkung der Säure sich nicht auf die gesamte in Lsg. befindliche Zuckermenge erstreckt, sondern nur auf einen sehr kleinen Teil derselben. Vf. nennt letzteren den „aktiven Rohrzucker" und macht die Annahme, dafs die grofse Änderung der Inversionsgeschwindigkeit, welch letztere naturgemäfs der Menge aktiven Rohrzuckers proportional ist, durch die Zunahme von jenem auf Kosten des inaktiven Rohrzuckers mit der Temperatur bedingt sei. Indem er den Temperatureinfluſs mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes mathematisch formuliert, gelangt er zu einer Exponentialformel, deren Übereinstimmung mit der Erfahrung an vielen Beispielen sich nachweisen läfst. Von diesen Gesichtspunkten aus findet auch der Einfluſs, den die Ggw. fremder Stoffe auf die Inversionsgeschwindigkeit ausübt, eine anschauliche Erklärung. Frühere Forschungen hatten ergeben, dafs die-

selbe nahe der Menge in Lsg. befindlicher H-Ionen proportional ist. Die Abweichung von der Proportionalität läfst sich nun damit erklären, dafs durch den negativen und den nicht dissociierten Bestandteil der invertierenden Säure die Menge des aktiven Rohrzuckers beeinflufst wird. Thatsächlich weist Vf. durch eine Anzahl eigener Messungen, sowie früherer von OSTWALD und SPOHR den Einfluſs nach, welchen der Zusatz nicht dissociierter Stoffe auf die Inversionsgeschwindigkeit ausübt; viel stärker aber wirken die Ionen dissociierter Stoffe. Diese Wirkung der Ionen ist übrigens von der Temperatur fast ganz unabhängig. (ZP. **4**. 226—48. 20/8. [Juli.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Berthelot und **Petit**, *Bildungswärme des Antimonwasserstoffs.* (An. [6.] **17**. 65—80. — C. **89**. I. 532.) ARENDT.

Berthelot und **Petit**, *Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffes in verschiedenen Zuständen.* (An. [6.] **17**. 80—106. — C. **89**. II. 177.) ARENDT.

P. Petit, *Bildungswärme einiger aromatischer Verbindungen.* (An. [6.] **17**. 145—203. — C. **88**. 707. 1002. 1150.) ARENDT.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen. XIX. Abhandlung:* **F. Stohmann, Cl. Kleber** u. **H. Langbein**, *Über den Wärmewert der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- und Maleïnsäure.* Aus den gefundenen Resultaten beim Verbrennen der unten zusammengestellten Säuren in der Bombe mittels komprimierten Sauerstoffes unter Zugabe teils von Stearinsäure, teils geringer Mengen von Naphtalin ergaben sich folgende Werte:

		Verbrennungswärme Cal.	Bildungswärme Cal.
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	60,2	196,8
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	212,7
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	226,2
Methylmalonsäure	$C_4H_6O_4$	364,8	218,2
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	517,2	228,8
Dimethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	515,3	230,7
Äthylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	517,9	228,1
Methylbernsteinsäure	$C_5H_8O_4$	515,2	230,8
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	240,1
Methyläthylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,3	236,7
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,0	234,0
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,2	233,8
Sym. Dimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,0	238,0
Unsym. Dimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,7	237,3
Äthylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,2	236,8
Methylglutarsäure	$C_6H_{10}O_4$	670,8	238,2
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	829,6	242,4
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6	249,4
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	256,7
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	264,2
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	320,1	193,9
Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	326,3	187,7

Bisher wurden die strukturisomeren Verbb. meistens in ihrem Wärmewert nahezu gleich gefunden; bei obigen Verbb. lassen sich aber zwei Gruppen unterscheiden, nämlich die Glieder der Malonsäure- und der Bernsteinsäurereihe, von denen die der ersteren einen höheren Wärmewert besitzen, als die ihnen isomeren Glieder der letzteren. Wie bei der Isomerie finden sich dieselben Differenzen bei der Homologie

wieder, wobei unter der Annahme von zwei verschiedenen Anfangsgliedern, Malonsäure und Bernsteinsäure, bei Vergleichung der Derivate derselben miteinander alle Zahlen sich in den sonst beobachteten Grenzen bewegen. Auch die Brenzweinsäure findet sich in vollständiger Übereinstimmung mit ihren wirklichen Homologen. Bei den höheren Homologen der normalen Säuren zeigen sich die regelmäfsigsten Verhältnisse, wenn man einerseits die Säuren mit ungeraden Zahlen, andererseits mit geraden Zahlen der Kohlenstoffatome unter einander vergleicht. Die Oxalsäure fällt in ihrem Wärmewert gänzlich aus der Reihe der Homologen heraus, was auch ähnlich bei den einbasischen Säuren bei Ameisensäure gefunden wurde, so dafs also die Anfangsglieder der homologen, einbasischen und zweibasischen Fettsäuren gegenüber den höheren Gliedern eine besondere Stellung einnehmen. Wie sich der Wärmewert nicht merklich ändert, wenn in einer einbasischen Säure ein Wasserstoffatom durch eine COOH-Gruppe ersetzt wird (Abhandlung XVIII), so findet man dieses auch bei Vergleichung der Säuren der Ameisen- und Essigsäure- mit denen der Oxalsäurereihe. Nur die Bernsteinsäure macht eine nennenswerte Ausnahme von dieser allgemeinen Regel, während die Isobernsteinsäure wieder in ihrem Wärmewert der ihr entsprechenden einbasischen Säure völlig gleich ist. Analoge gröfsere Differenzen in den Wärmewerten, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure, finden sich bei den beiden Bernsteinsäuren, und findet nach HORSTMANN jedesmal eine Verringerung der Verbrennungswärme um 36 Cal. statt, wenn aus einem Kohlenwasserstoffe 2 Atome Wasserstoff austreten und dadurch eine einfache Kohlenstoffbindung in eine doppelte verwandelt wird. Vff. fanden (**89**. II. 551) bei dem analogen Vorgang der Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure die etwas abweichende Zahl 43,2 Cal. Schliefslich geben Vff. die in Tabellen zusammengestellten Einzelbeobachtungen an, aus welchen die Zahlenwerte abgeleitet wurden. (Jpr. **40**. 202—29. 20/8. Leipzig.) WACHTER.

P. J. Hartog, *Thermische Untersuchungen über die Sulfite* (vgl. **89**. II. 50). Das Sulfitdisulfit von Natrium und Ammonium, $2Na_2O.Am_2O.4SO_2.9H_2O$, erhält man sehr einfach, indem man einen Strom von NH_3-Gas in eine gesättigte Lsg. von Na-Disulfit leitet, wobei das Salz in schönen Krystallen ausfällt. Die Lösungswärme (1 Tl. Salz in 40 Tln. W. bei 20°) war −30,72 Cal. Auf der anderen Seite hat Vf. gefunden, dafs bei Anwendung von Na-Metasulfit die Rk.:

$$2Na_2S_2O_5 \text{ kryst.} + Am_2O \text{ gelöst} = 2Na_2O.Am_2O.4SO_2 \text{ gel. } 15{,}68 \text{ Cal.}$$

entwickelt. Aus diesen Angaben kann man die Bildungswärme des Salzes berechnen:

$2Na_2SO_3$ fest + $Am_2S_2O_5$ fest + $9H_2O$ flüssig = Salz fest . . +32,22 Cal.
$2Na_2SO_3$ fest + $Am_2S_2O_5$ fest + $9H_2O$ fest = Salz fest . . +19,62 „

Vf. hat ein Sulfitdisulfit von Ammonium und Kalium, $2Am_2O.K_2O.4SO_2.4{,}5H_2O$, bereitet, aber in so kleinen Mengen, dafs die thermischen Bestimmungen nicht ausführbar waren.

Isomere Modifikation des Natriummetasulfites. Wie eben gesagt, werden 15,68 Cal. entwickelt, wenn man mit frisch bereitetem Metasulfit arbeitet. Als dieselbe Bestimmung mit einer Probe wiederholt wurde, welche drei Monate in einer N-Atmosphäre aufbewahrt worden war, wurden 12,94 Cal gefunden. In der Folge wird Vf. das frisch bereitete Metasulfit mit α, das veränderte Salz mit β bezeichnen. Für die Rk.:

$$2Na_2O.Am_2O.4SO_2 \text{ gelöst} + Am_2O \text{ gelöst} = 4NaAmSO_3 \text{ gelöst}$$

wurden folgende thermische Werte gefunden:

Mit einer Lsg. des Metasulfits α . . . . . +23,52 Cal.
Mit einer Lsg. des Metasulfits β . . . . . +23,87 „
Mit einer Lsg. des kryst. Salzes von MARIGNAC . +23,87 „.

Aus der Übereinstimmung dieser Zahlen kann man schliefsen, dafs die Lsg., welche $2Na_2O.Am_2O.4SO_2$ enthält, in allen drei Fällen dieselbe ist. Es folgt aus diesen Versuchen nach dem Theorem der bestimmten Anfangszustände, dafs die α-Modifikation des Metasulfits unter Entwickelung von +2,74 Cal in die β-Modifikation übergeht. BERTHELOT hat gefunden, dafs eine 2 Mol. SO_2 und 1 Mol. K_2O enthaltende Lsg. sich von selbst unter Entwickelung von +2,6 Cal. umwandelt. Die Erscheinung würde der Umwandlung von 2 Mol. K-Disulfit, $KHSO_3$, in Metasulfit u. W. entsprechen.

Die Identität der thermischen Werte für diese Umwandlung und für die von dem Vf. studierte fordert eine gemeinsame Erklärung. Man könnte sie beide als eine Kondensation von 2 Mol. Metasulfit zu einem einzigen ansehen; $2K_2S_2O_5$ u. $2Na_2S_2O_5$ werden $K_4S_4O_{10}$ und $Na_4S_4O_{10}$. Es giebt indes noch eine andere wahrscheinlichere Erklärung der Erscheinung. Vf. hat die Wärmeentwickelung durch die den beschriebenen analogen Rkk. gemessen, indem er das Na-Metasulfit durch K-Metasulfit ersetzte. Hierbei fand er:

$2K_2S_2O_5$ gel. + Am_2O gel. = $2K_2O.Am_2O.4SO_2$ gel. . . . . +25,05 Cal.
$2K_2O.Am_2O.4SO_2$ gel. + Am_2O gel. = $4KAmSO_3$ . . . . . +23,32 „

Bei dem Na-Salze im gelösten Zustande findet man mit der Modifikation α 26,16 Cal. und 23,52 Cal. für die successive Addition von 2 Mol. Ammoniak, mit der Modifikation β 23,42 und 23,87 Cal. Hieraus mufs man schliefsen, dafs das Molekül des Metasulfits von K und des α-Metasulfits von Na vier Atome Metall enthalten mufs, weil die Sättigung des dritten und des letzten Viertels der SO_2, welche sie enthalten, durch NH_3 verschiedene Wärmemengen entwickelt. Man kann die Umwandlung des Na-Metasulfites durch eine molekulare Umlagerung der Na-Atome erklären, welche nicht in der gleichen Weise dem durch die Schwefelatome gebildeten Kerne angelagert sind. Schon BERTHELOT hat die Meinung ausgesprochen, dafs das Molekül des Metasulfites verdoppelt werden mufs. Als Stütze hierfür kann man nicht nur die vorstehenden Versuche, sondern auch die Existenz von beständigen Doppelsulfiten anführen, wie: $3MgO$, Am_2O, $4SO_2$, $18H_2O$, $3CdO$, Na_2O, $4SO_2$. (Cr. **109**. 436—39. [9/9*.].) SACHSSE.

J. Ossipoff, *Einige ergänzende thermochemische Daten.* In einer früheren Ar- (**89**. II. 552) hat Vf. gezeigt, dafs sich das Maleïnsäureanhydrid nach seiner Verbrennungswärme mehr der Maleïnsäure, als der Fumarsäure nähert. Es erscheint hiernach interessant, sowohl die Hydratationswärme des Maleïnsäureanhydrids als die Neutralisationswärmen der Maleïnsäure und Fumarsäure zu bestimmen. Für die Bestimmung der Hydratationswärme des Maleïnsäureanhydrids hat sich Vf. auf den Rat BERTHELOT's eines indirekten Weges bedient. Ein Molekül Maleïnsäureanhydrid entwickelt bei der Bildung des neutralen Salzes mit 2KHO + 31 cal., ein Molekül Fumarsäure unter den gleichen Bedingungen +20,24 cal. Also würde die durch Hydratation des Maleïnsäureanhydrids unter Bildung von Fumarsäure entwickelte Wärme +11,4 cal. betragen. (Cr. **109**. 475—76. [16/9.*].) SACHSSE.

Léo Vignon, *Über thermische Erscheinungen bei der Bildung von Phenylendiaminsalzen.* Zur Vervollständigung früherer Resultate mit p-Phenylendiamin (**88**. 999) hat Vf. auch noch das m- und o-Phenylendiamin untersucht. Die folgende Tabelle giebt die Resultate mit *m-Phenylendiamin*, die sich teils auf Lösungswärme, teils auf Neutralisationswärme mit HCl, H_2SO_4, Essigsäure und Oxalsäure beziehen:

m $C_6H_4(NH_2)_2$	in Grammen	+ Aq. = 10 l	− 3,2 Cal.
„	in 10 l W.	+ HCl in 5 l W.	+ 7 „
„	„	+ 2HCl in 10 l W.	+11,7 „
„	„	+ $\frac{1}{2}H_2SO_4$ in 5 l W. . . .	+ 8,3 „

m $C_6H_4(NH_2)_2$ in 10 l W.	+	H_2SO_4 in 10 l W.	+14,2 Cal.
„ „	+	$CH_3.CO_2H$ in 5 l W. . .	+ 4,4 „
„ „	+	$2(CH_3.CO_2H)$ in 10 l W. .	+ 6 „
„ „	+	$^1/_2(COOH)_2$ in 5 l W. . .	+ 6,6 „
„ „	+	$(COOH)_2$ in 10 l W. . . .	+ 8,6 „.

Die Angaben gelten für gelöstes Salz.

Zur Darst. des *o-Phenylendiamins* nitrierte Vf. Benzanilin. Man erhält ungefähr 80% des p- und 20% des o-Derivates. Das Gemenge wird in einem Destillationsapparate der Einw. von sd. konz. Kalilauge unterworfen, wobei das o-Nitranilin mit den Wasserdämpfen übergeht und in der Vorlage in bei 71° schm. Nadeln krystallisiert. Dasselbe wird dann mit Zinn und HCl reduziert. Das o-Phenylendiamin krystallisiert in weifsen, bei 104° schm. Blättchen. Die Base kann indes nicht in der gewöhnlichen Weise im Kalorimeter behandelt werden, da sie sich in Berührung mit W. und verd. Säuren rasch oxydiert; es wurde daher der indirekte Weg eingeschlagen und nur die Neutralisationswärme mit HCl bestimmt. Eine äther. Lsg. von o-Phenylendiamin wurde durch trockene HCl in ein Salz von der Zus. $C_6H_4(NH_2)_2.3HCl.5H_2O$ verwandelt und dessen Lösungs- und Zersetzungswärme mit Kali bestimmt:

o-$C_6H_4(NH_2)_2.3HCl.5H_2O$ + Aq.	=	10 l	− 8,2 Cal.
„	„	+ 1 KOH	+12,2 „
„	„	+ 2 KOH	+22,8 „
„	„	+ 3 KOH	+29,8 „.

Von den 3 Mol. HCl, welche mit dem Diamin verbunden sind, ist eins in molekularer Bindung. Das Salz geht beim Entwässern über Kalk im Vakuum in $C_6H_4(NH_2)_2.3HCl$ über. Das m-Phenylendiamin giebt ein Dichlorhydrat, und das Anilin ein Monochlorhydrat.

Zieht man nur die durch Verb. des o-Phenylendiamins mit 2 HCl entwickelte Wärme in Betracht, so sieht man, dafs:

o-$C_6H_4(NH_2)_2$ gelöst	+	HCl gelöst entwickelt . . .	13,7—6,7 = 7 Cal
„	+	2 HCl „ . . .	13,7—3,6 = 10,1 „.

Diese Resultate, in Verb. mit früheren, geben folgende Vergleichung der Neutralisationswärme mit HCl:

	1 HCl.	2 HCl.
o-Phenylendiamin	7 Cal	10,1 Cal
m-Phenylendiamin	7 „	11,7 „
p-Phenylendiamin	8,8 „	14,7 „.

(Cr. **109**. 477—79. [16/9.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

G. Vortmann, *Über das Verhalten des Natriumthiosulfats zu Säuren und Metallsalzen.* Gegen VAUBEL's Verss. (**89**. II. 552) wendet Vf. ein, dafs bei ihnen die Zersetzungsprodd. längere Zeit miteinander in Berührung blieben und Nebenwirkk. hierdurch sowie durch die z. Tl. verwendeten konz. Säuren, besonders H_2SO_4, möglich waren. Vf. hat verd. Säuren verwendet, dann die SO_2 ausgekocht und den Rückstand untersucht und glaubt, dafs unterschweflige Säure zunächst nach:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + S$$

zerfällt. Schwefelsäure wird im Prod. nie gefunden, wohl aber Tetrathionsäure (durch Einw. von O auf $H_2S_2O_3$) und Spuren von Pentathionsäure. Sind Metallsalze zugegen, so fällt Schwefelmetall, wenn dies in HCl nicht l. ist. Da eine ausführliche

Mitteilung vorbehalten ist, soll hier nicht weiter über die Einzelheiten referiert werden. (B. **22**. 2307—12. 23/9. [15/8.] Aachen. Anorg. Lab. der techn. Hochsch.) WGR.

Douglas Carnegie, *Über ein neues krystallinisches Hydrat des Thalliumoxydes.* Schmilzt man Bleiglätte mit KOH bei Zutritt der Luft, so bildet sich Bleisuperoxyd, und bei genauer Neutralisation der gel. Schmelze scheidet sich das Hydrat $PbO_2 + H_2O$ aus. Vf. vermutete, daſs sich Thalliumoxyd ähnlich wie PbO verhalten würde, es gelang ihm aber nicht, ein Prod. zu erhalten, welches mit HCl mehr als Spuren von Chlor entwickelte. Man erhält, wenn man kurze Zeit Tl_2O_3 mit KOH schmilzt und die Schmelze mit W. aufnimmt, einen rotbraunen Nd. von $Tl_2O_3 + H_2O$; setzt man aber das Schmelzen lange Zeit fort, so scheiden sich krystallinische Tafeln der Zus. $Tl(OH)_3$ aus; die Substanz ist ll. in HCl und H_2SO_4. Durch Erhitzen bis auf 340° verliert sie ihr W. noch nicht, während das Monohydrat schon bei 100° W. abgiebt und bei 220° ganz wasserfrei wird. (ChN. **60**. 113. Cambridge.) BODLÄNDER.

Erich Jäger und **Gerhard Krüss**, *Untersuchungen über das Chrom.* In der Absicht, geeignetes Material zur Bestimmung des Atomgewichtes von Chrom zu erhalten, wurden die Chromate und Polychromate des Kaliums, Ammoniums und des Silbers und die Doppelsalze des Quecksilberchlorids mit diesen Chromaten untersucht. Das Ammoniummonochromat, $(NH_4)_2CrO_4$, wurde durch Übergieſsen von reiner Chromsäure mit NH_3 von D. 0,90 und starker Abkühlung der Lsg. erhalten; monokline Krystalle ($a:b:c = 1{,}9603:1:2{,}4452$; β 64° 47'). Die von WYROUBOFF beschriebenen Krystalle konnten auch nach dessen Methode nicht dargestellt werden; es entstanden immer die angegebenen Formen. Das Ammoniumtrichromat konnte durch Lsg. von Dichromat in konz. Chromsäurelsg., Eindampfen und Abkühlung in den von WYROUBOFF beschriebenen Formen erhalten werden. D^{13}. 2,342; bei 160—170° beginnt Zers., Ammoniumtetrachromat scheidet sich aus der Lsg. von Trichromat in HNO_3 von D. 1,39 in krystallinen Krusten ab. Kaliumtrichromat wurde durch Behandlung von Dichromat mit HNO_3 von D. 1,19 in monoklinen Krystallen erhalten D^{11}. 2,648. Löst man Dichromat in HNO_3 von D. 1,41, so erhält man Kaliumtetrachromat in wahrscheinlich rhombischen Täfelchen. Von Doppelsalzen von Chromaten mit Quecksilberchlorid wurden dargestellt:

$4(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$
$3(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$
$(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$
$(NH_4)_2Cr_2O_7.3HgCl_2$
$(NH_4)_2Cr_2O_7.4HgCl_2$.

Daneben entstand noch bei Behandlung einer Lsg. von gleichen Teilen Ammoniummonochromat und Sublimat mit NH_3 Merkuriammoniumchloridmerkurichromat $2(NH_2HgCl).HgCrO_4$. Bei Behandlung dieses Salzes mit h. W. entsteht das basische Chromat, $5HgO.CrO_3$, und aus diesem durch noch längeres Kochen mit W. die Verb. $6HgO.CrO_3$.

Kocht man Silberdichromat mit W., bis nichts mehr gel. wird, so erhält man das in W. unl. Silbermonochromat, Ag_2CrO_4. Die Verb. löst sich in NH_3, und aus der Lsg. scheidet sich das Silberchromatammoniak, $Ag_2CrO_4.4NH_3$, in quadratischen Krystallen ab ($a:c = 1:0{,}54717$).

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Chrommetalls wurde dasselbe nach dem WÖHLER'schen Verfahren durch Reduktion von Chromchlorid mit Zink dargestellt. Das Metall löst sich in Säuren mit Ausnahme von konz. HNO_3, welche es auch in der Siedehitze nicht angreift. Die spezifische Wärme wurde im BUNSEN'schen Eiskalorimeter zu 0,12162 bestimmt, woraus sich die Atomwärme des Chroms zu 6,36 berechnet. (B. **22**. 2028—54. München. 6/8.) BODLÄNDER.

Gerhard Krüss u. **Hermann Moraht**, *Über Eisendoppelrhodanide.* Während aus wss. Lsgg. von Ferrisalzen u. Rhodankalium Ferrirhodanid nicht erhalten werden

konnte, gelingt es leicht, krystallisierte Eisendoppelrhodanide darzustellen. Es wurden erhalten $Fe(CNS)_3.9KCNS + 4H_2O$, in Prismen von rhombischem Habitus, die stark hygroskopisch und von dunkelroter Farbe mit grünlichem Reflex sind. In wasserfreiem Ä. ist die Substanz unl., in wasserhaltigem löst sie sich unter Zerlegung in ihre Komponenten. Schüttelt man daher eine wssr. Lsg. des Salzes mit Ä., so geht nur die Verb. $Fe(CNS)_3$ in Lsg. Das Doppelsalz $Fe(CNS)_3.3KCNS$ wird erhalten, wenn man eine Lsg. von Eisenrhodanid mit drei Rhodankalium auf ein Eisen versetzt und über Schwefelsäure krystallisieren läfst. Die anscheinend hexagonalen orangeroten Krystalle sind so hygroskopisch, dafs nur das Verhältnis von Fe zu CNS festgestellt werden konnte, nicht aber, ob und wieviel Krystallwasser in der Verb. enthalten ist. Dafs das freie Ferrirhodanid in Lsgg. neben Rhodankalium nicht bestehen kann, erkennt man, wenn man eine Lsg. von $Fe(CNS)_3$ verd., bis sie nur schwach gelb ist, und dann eine konz. Rhodankalilsg. zufügt; es tritt sofort die dunkelkirschrote Farbe des zuerst beschriebenen Doppelrhodanids auf. (B. **22.** 2061—65. München. 6/8.) Bodl.

Gerhard Krüss und **F. W. Schmidt**, *Untersuchung über Kobalt und Nickel. (Notiz.)* Vorläufig wird mitgeteilt, dafs reinstes „Nickel" stets in zwei Anteile zerlegt wird, in ein Metall R^{II} 56—58 und ein anderes R^{II} 61—100 (? der Ref.) Untersuchung über Co ist im Gange, ein Eingehen auf Winkler's Ausführungen (**89.** I. 618) bleibt vorbehalten, bis die Äquivalente der Nickelbestandteile endgültig festgestellt sind. (B. 2026—28. 23/9. [6/8.] München. Lab. der Akad. d. Wissensch.) Wgr.

T. W. Hogg, *Das Bleioxyd, seine Verflüchtigung und Einwirkung auf Glas bei niedriger Temperatur.* Bleioxyd greift im geschmolzenen Zustande Kieselsäure stark an.

Wird ein Gemisch dieser beiden Substanzen der Rotglühhitze einige Zeit lang ausgesetzt, so findet Verb. statt, ohne dafs das Gemisch flüssig wird. Man darf sich daher kaum wundern, dafs auch bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur das Bleioxyd auf Glas einwirke.

Überzieht man eine polierte Glastafel mit Bleioxyd und erwärmt bis zu kaum sichtbarer Glühhitze oder bis zu einer etwas geringeren Hitze, so zeigt sich nach dem Erkalten und dem Entfernen des überschüssigen Bleioxydes, dafs die Oberfläche des Glases deutlich angefressen worden ist, indem das Oxyd mit den Bestandteilen des Glases eine Verb. eingegangen ist. Die bei dieser Operation angefressenen Flächen haben eine glatte Oberfläche; findet jedoch diese Operation bei voller Rotglühhitze statt, so sind die Flächen rauh und ähnlich denen, welche mit Flufssäure geätzt worden. Bringt man diese angefressenen Glastafeln in eine Lsg. von Schwefelammonium, so wird das Blei zu Schwefelblei, und unter besonderen Verhältnissen kann das Anfressen so variiert werden, dafs man ein spiegelähnliches Häutchen von beträchtlicher Dauerhaftigkeit und von hinreichender Dicke erhält, welches entweder ganz undurchsichtig ist oder bei gröfserer Dünne das Licht mit bräunlicher Farbe durchläfst.

Untersucht man die angefressenen Flächen mit dem Mikroskop, so bemerkt man längs der Begreuzung jedes Striches eine zarte Franse, welche bei sehr schräg einfallendem Lichte sehr deutlich ist, besonders wenn man die Rückseite des Glases ansieht. Diese Erscheinung ist ähnlich derjenigen, welche eine flüchtige Substanz hervorbringen würde.

Als diese Erscheinung eingehender beobachtet wurde, zeigte sich, wenn eine Glastafel mit Bleioxyd als Pigment beschrieben und eine zweite Glastafel, vorzugsweise dunkelblau oder rubin gefärbt, nahe über die beschriebene Tafel gelegt wurde, jedoch so, dafs keine Berührung stattfinden konnte, — und dann diese Glastafeln ungefähr eine Stunde lang auf eine kaum sichtbare Glühhitze erhitzt wurden, die Politur des oberen Glases stets so verändert, dafs darauf ein deutlicher Abdruck des Geschrie-

benen erschien, mehr oder weniger scharf begrenzt, je nach der Entfernung zwischen den beiden Glasflächen.

Man vermutete zuerst, dafs dies Resultat durch die mechanische Fortführung der Teilchen des Oxydes bewirkt worden sei, da bekannterweise die Austreibung der Feuchtigkeit aus vielen Körpern oft unter Fortreifsung einiger Teilchen der Substanz selbst stattfindet. Diese Annahme wurde leicht beseitigt, nachdem man zuvor das Oxyd erhitzte, bevor das obere Glas darüber gelegt wurde. Das Resultat war dasselbe. Ein ganz entscheidendes Experiment besteht darin, dafs das Oxyd auf einen Platinträger aufgeschmolzen wird; bedeckt man diesen mit einer Glastafel, verhindert Berührung auf die gewöhnliche Weise und erhitzt beide auf die oben erwähnte Temperatur, so wird die Politur des Glases ganz entschieden verändert. Denselben Effekt erreicht man, indem man etwas Bleioxyd in einen Platintiegel thut und diesen mit einem Stücke dunkelblauen Glases bedeckt; nach 2—3 stündigem Erhitzen auf die niedere Temperatur zeigt das Glas die Einwirkung.

Man hält das Bleioxyd unterhalb der Temperatur seines F. für nicht merkbar flüchtig; und soweit die Nachforschung mit der Wage es ermöglicht, mag dies ganz wahr sein. Jedoch ist es interessant, zu wissen, dafs es sich, wie die obigen Experimente beweisen, bei kaum sichtbarer Glühhitze in so geringen Quantitäten verflüchtigt, dafs die feinste Wage es nicht nachzuweisen vermag. (British-Assoc. Newcastle on Tyne. Orig. Mittl.)

Carey Lea, *Die Eigenschaften des allotropischen Silbers.* Die drei früher (**89.** II. 314. 556) beschriebenen Formen sind nicht die einzigen, welche bestehen, sondern nur die am besten charakterisierten. Kein anderes Metall als Ag ist im stande, so verschiedene Erscheinungsformen anzunehmen, von denen Vf. noch einige beschreibt. Die beiden unl. Formen von allotropischem Ag sind sehr beständig, dagegen hat die goldfarbige l. Form immer die Neigung, sich in gewöhnliches Ag zu verwandeln. Vf. berichtet darüber einen besonderen Fall, wobei diese Umwandlung auf einer Reise und sehr schnell vor sich gegangen war, wahrscheinlich infolge der Friktion, welche die einzelnen Stücke während des Transportes aneinander erfahren hatten. Erhitzt man goldfarbiges allotropisches Ag gelinde, so erfährt seine Kohäsion eine Änderung. Anfangs leicht zerbrechlich und pulverisierbar, wird es zähe. Sowohl die goldgelbe als die blauen Formen entwickeln O aus H_2O_2. Manche Substanzen, welche wenig oder nicht auf gewöhnliches Ag reagieren, greifen die allotropen Modifikationen an unter Bildung von Häutchen auf der Oberfläche, die dann prachtvolle Interferenzfarben hervorrufen. Vf. beschreibt einige dieser Erscheinungen mit Sulfiden, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. phosphoriger Säure. (Sil. **38.** 237—40. 14/9.) SACHSSE.

M. Carey Lea, *Über Ring- und andere Kurvensysteme, welche auf allotropischem Silber durch Jod hervorgebracht werden.* Allotropes Silber kann feucht auf Papier gestrichen werden und giebt beim Trocknen eine glänzende metallische Oberfläche. Legt man etwas Jod auf dieselbe, so entsteht ein System gefärbter Ringe von hervorragender Schönheit. Je nach dem man das auf dem Ag liegende Silber einem kleinen Luftzuge aussetzt oder nicht, werden diese Systeme mehr lang gestreckt oder mehr kreisrund. Vf. kann den Wunsch nicht unterdrücken, dafs diese prachtvolle Färbung bei der Herstellung natürlicher Farben im photographischen Prozesse Verwendung finden möchte, kann aber über die Dauerhaftigkeit dieser Prodd. noch nichts besimmtes aussagen. Sowohl das blaugrüne unl. Ag als das goldfarbige geben diese Erscheinung, letzteres besser. (Sil. **38.** 241. 14/9.) SACHSSE.

Theodor König und **Otto von der Pfordten**, *Untersuchung über das Titan (Dritte Mitt.)*, vgl. **86.** 907; **87.** 216; **88.** 297; **89.** II. 401). Mit dieser Abhandlung beendet v. d. PFORDTEN seine Untersuchung über das Titan. I. Zur Konstitution des Titaneisens (**89.** II. 401) wird noch folgendes bemerkt. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs Ti_2O_3 beim Auswaschen mit Säure oxydiert wird, dafs dies Ti_7O_{12} nicht thut, und

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

die Oxydierbarkeit bei den Hydroxyden mit Abnahme des Sauerstoffgehaltes abnimmt, dies also auch für die Oxyde angenommen werden kann. Die Bildung von Ti_2O_3 beim Überleiten von H und $TiCl_3$ über TiO_2 scheint den Vff. zweifelhaft. Sie selbst erhielten es so nicht und weisen darauf hin, daſs TiO_2 durch H allein nicht reduziert wird, die Bildung wäre nur so denkbar, daſs durch Red. von TiO_2 zu Ti_7O_{13} W. entstünde, welches aus H und $TiCl_4$ entstandenes $TiCl_3$ in Sesquioxyd verwandle. Die Bildung von Ti_7O_{13} ist aber bei dem Vers. nie beobachtet worden. II. Reduktionsversuche zur Gewinnung von Ti_2O_3 aus TiO_2 sind mit dampfförmigem Na und auch auf nassem Wege angestellt. Mit Na entsteht ein Prod., welches in konz. H_2SO_4 fast vollständig l. ist, aber unl. in verd. Säuren, die Lsg. giebt die Rhodanrk. (**87**. 216), enthält also TiO. Auf $TiCl_2OH$ wirkt Na unter Bildung von 2 Substanzen, von denen sich eine mit violetter Farbe in verd. Säuren l., die andere ist darin nicht l. Die Vff. glauben, daſs letzteres TiO ist, es zeigt die Rhodanrk.; erstere Verb. scheint eine den Aluminaten entsprechende Verb. $Ti_2O_3 + 3Na_2O$ zu sein, mit A. oder W. wird sie unter Bildung von Titansesquioxyd zerlegt. Die Annahme der Verb. $Ti_2O_3 + 3Na_2O(TiO_2Na_2)$ und weiter die Konstitution des Titaneisens als titansaures Eisen erhält eine Stütze dadurch, daſs aus Titaneisen lediglich TiO_2FeNa ($Ti_2O_3.2FeONa_2O$) gebildet wird, aber kein TiO. Bei der Reduktion von $TiCl_3$, salzsaurer oder schwefelsaurer TiO_2-Lsg. und von Kaliumfluotitanat wird, wenn unter Luftabschluſs mit Zn und H_2SO_4 reduziert wird, stets Titansesquioxyd gebildet. Um stimmende Zahlen bei der Titration zu erhalten, muſs unter Luftabschluſs mit $KMnO_4$ titriert werden (A. **213**. 304), bei Luftzutritt erhält man niedrigere Reduktionszahlen, wodurch die Annahme des Zwischenoxyds Ti_2O_5 durch RAMMELSBERG erklärt wird. Es entsteht aber jedenfalls nicht. III. Die früher erwähnte Oxydation von TiS_2 durch trockene CO_2 wird bestätigt, diese Thatsache erklärt, weshalb nur aus feuchtem CS_2 und TiO_2 Sulfid erhalten konnte. (B. **22**. 2070—80. 23/9. [7/8.] München. Lab. der Akad. der Wissensch.) WAGNER.

Emil Petersen, *Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga.* II. (Forts. v. **89**. II. 401.) Vanadindioxyd, welches durch Glühen einer äquivalenten Mischung von Pentoxyd und Sesquioxyd ohne Luftzutritt dargestellt wird, l. sich in Fluorwasserstoffsäure mit blauer Farbe und liefert mit demselben das Vanadinfluorid $VOF_2.xH_2O$? (mikroskop. kleine blaue Prismen), von dem folgende Doppelsalze beschrieben werden. 1. Ammoniumvanadinoxydifluorid a) 3 $NH_4F.VOF_2$, (blaue Oktaëder), b) 2 $NH_4F.VOF_2.H_2O$ (blaue Prismen) und c) 7 NH_4F, 4VOF_2, 5H_2O (blaue Krystalllamellen). 2. Kaliumvanadinoxydifluorid a) 7 KF. 3 VOF_2. b) 2 KF, VOF_2. 3. Natriumvanadinoxydifluorid 8 NaF. 3 VOF_2. 2 H_2O. Obige Verbb. von VOF_2 entstanden in neutralen oder schwach sauren Lsgg. — Eine Verb. von VF_4, das Ammoniumvanadintetrafluorid, entsteht, wenn man die Lsg. von Ammoniumvanadinoxydifluorid (a) in konzentrierter Flufssäure eindampft, welche Verb. aber mit W. oder an der Luft in eine Oxyfluoridverb. umgewandelt wird. Diese Verbb. können nicht direkt mit den bekannten Doppelfluoriden der tetravalenten Elemente verglichen werden, doch schliefst sich das Vanadium in dieser Oxydationsstufe näher an diese als an andere an. Obigen Verbb. analoge Niobverbb. darzustellen, gelang Vf. nicht, so daſs die Dioxyde des Niobs wie auch des Tantals indifferent zu sein scheinen. Von den Metallen der Eisengruppe bildet nur Mangan ein Dioxyd (mit sauren Eigenschaften); letzteres bildet aber mit Flufssäure Sesquiverbb. und keine Verbb. des tetravalenten Mangans. (Jpr. **40**. 193—201. 20/8. [Juli]. Kopenhagen.) WACHTER.

Organische Chemie.

S. Levy und **A. Curchod**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.* Bei dieser Rk. entsteht, wie LEVY mit ANDREOCCI

(**86**. 735) gezeigt haben, p-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, daneben bildet sich eine andere chlorfreie und aus A. in gelben Blättchen krystallisierende Verb. stark saurer Natur, welche identisch mit der von HERRMANN erhaltenen p-Dioxyterephtalsäure, $C_6H_2(OH)_2(COOH_2)$, ist. Hiernach reagiert Phosphorpentachlorid in zweierlei Weise auf Succinylobernsteinsäureäther, erst sauerstoffentziehend und dafür chlorsubstituierend, dann wasserstoffentziehend unter Bildung von der um 2 Atome H ärmeren Dioxyterephtalsäure.

Bringt man p-Dichlordihydroterephtalsäure mit Phosphorpentachlorid zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Rk. statt. Das Prod. ist nicht einheitlich, es besteht aus dem Chlorid der p-Dichlorterephtalsäure und einer in W. und Sodalsg. ll. Säure, die noch nicht näher studiert wurde. Die Trennung erfolgt durch Ligroin, von welchem die Säure nicht aufgenommen wird. Das Chlorid, $C_8H_2Cl_4O_2$, bildet farblose Krystalle, die bei 80,5—81° schm. Mit Methylalkohol in der Wärme behandelt, liefert es den gut krystallierenden Methyläther der p-Dichlorterephtalsäure, F. 136° (etwas höher, als er früher von den Vff. angegeben wurde). Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das entsprechende Amid, $C_6H_2Cl_2(CONH_2)_2$. Wie nicht anders zu erwarten war, zeigt der Methyläther der p-Dichlordihydroterephtalsäure in seinem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid die größte Ähnlichkeit mit der freien Säure u. wird in den Methyläther der p-Dichlorterephtalsäure übergeführt.

Dichlordihydroterephtalsäure wird von Na-Amalgam augenblicklich reduziert, wobei man die Luft in dem Apparate durch CO_2 verdrängen muß. Die so erhaltene Dihydroterephtalsäure, $C_8H_8O_4$, zeigt in allen ihren Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit der von A. v. BAEYER aus Terephtalsäure gewonnenen u. als $\Delta 1.4$ erkannten Dihydrosäure. Die Ausbeute ist sehr gering, was wahrscheinlich seinen Grund in der Bildung von β-Laktonen u. anderen in W. ll. Prodd. hat, zu der die Anwesenheit der Cl-Atome Veranlassung giebt. Und dann wird die Δ1,4 Dihydroterephtalsäure wenngleich langsam, weiter reduziert u. in die ll. Δ_2 Tetrahydrosäure verwandelt. Die Dichlordihydroterephtalsäure ist hiernach p-Dichlor-Δ1,4-dihydro-terephtalsäure.

Unter den in W. l. Verbb., die bei der Reduktion dieser Δ1,4-Dihydrosäure auftreten, konnten Vff. mit Sicherheit Salicylsäure nachweisen, aber es entstehen dabei noch andere zum Teil chlorhaltige Körper, von deren näheren Unters. Abstand genommen wurde. Es lag den Vff. hauptsächlich daran, festzustellen, welche von den Dihydrosäuren BAEYER's der aus dem Succinylobernsteinsäureäther mittels Phosphorpentachlorid dargestellten p-Dichlordihydroterephtalsäure entspricht, und dieser Nachweis ist mit Auffindung der Δ1,4-Dihydrosäure erbracht. (B. **22**. 2106—14. 23/9.) SACH.

Adolf Baeyer und **William A. Noyes**, *Über die Succinylobernsteinsäure*. Vor einiger Zeit hat BAEYER den Dioxyterephtalsäureäther zu Succinylobernsteinsäureäther reduziert, es ist aber noch nicht versucht worden, die freie Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure zu verwandeln. Diese Reduktion gelingt nun sehr gut, wenn man die Vorsichtsmaßregeln beobachtet, welche BAEYER für die Reduktion der Terephtalsäure angegeben hat. Die Succinylobernsteinsäure, welche nebst einem ll. Nebenprod. entsteht, ist in W. wl. und scheint durch den O der Luft wieder zu Dioxyterephtalsäure oxydiert zu werden. Sie erleidet ferner in Berührung mit einer von Fl., wie schon HERRMANN beobachtet hat, eine allmähliche Zers. in CO_2 und die sll. Succinylopropionsäure.

Die Frage, ob die freie Succinylobernsteinsäure Dioxydihydroterephtalsäure oder Diketohexahydroterephtalsäure ist, muß nach der Übereinstimmung in den Löslichkeitsverhältnissen zu gunsten der ersten Annahme entschieden werden. In diesem Falle ist es nicht schwer, unter den vier isomeren Formen derselben die richtige auszusuchen, und zwar muß man sich dafür entscheiden, die Succinylobernsteinsäure als Dioxy-Δ1,4-dihydroterephtalsäure anzusehen. Vff. beschreiben nun einige Derivate der Succinylobernsteinsäure.

p-Diketohexamethylen. Die Succinylobernsteinsäure wird im Vakuum auf 200° erwärmt, bis die CO_2-Entwickelung aufgehört hat. Die Verb. ist krystallinisch und schm. bei 78°. Das *Dioxim des Diketohexamethylens* bildet kleine, in W. ziemlich l. Krystalle. Durch A. und Na läfst es sich zu *p-Diamidohexamethylen* reduzieren. Die freie ölförmige Base besitzt einen schwach ammoniakalischen Geruch. Vff. beschreiben verschiedene Salze der Base. Durch Kochen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man das *Diacetyldiamidohexamethylen*, $C_6H_{10}(NHC_2H_3O)_2$, in wohl ausgebildeten Nadeln.

Versetzt man die wss. Lsg. des Diketons mit essigsaurem Phenylhydrazin, so bildet sich das *Diphenylhydrazon des p-Diketohexamethylens* als weifser, bei etwa 125° schm. Nd., der sich allmählich in gelbe, bei 150° schm. Krystalle umwandelt. Es mufs dahin gestellt werden, ob hier eine Umlagerung stattfindet, oder ein ursprünglich gebildetes Hydrazon in eine Azoverb. des Hexamethylens übergeht.

p-Diphenylhydrazohexamethylen. Behandelt man das Hydrazon mit Na und A., so wird es zu der Hydrazinverb. des Hexamethylens reduziert, welche im Gegensatz zu den Hydrazonverbb. der aromatischen Gruppe eine starke und sehr beständige Base ist. Bei dieser Rk. wird das Hydrazon zur Hälfte in einen festen und zur Hälfte in einen flüssigen Körper verwandelt. Vff. glauben, dafs in diesen beiden Substanzen die fumaroïde und die maleïnoïde Form derselben Hydrazinverb. vorliegt. Die feste Base, welche vermutlich die fumaroïde Form darstellt, ist in W. unl., in A. wl., sie schm. bei 147—148°. Die Analyse ergab $C_6H_{10}(NHNHC_6H_5)_2$. Die ölige Base lieferte ein Oxalat $C_6H_{10}(NHNHC_6H_5)_2C_2H_2O_4$.

Cyanhydrin des Diketohexamethylens. Das Diketon addiert Blausäure mit gröfster Leichtigkeit. Das Cyanhydrin ist in k. W. fast unl., farblos und schm. bei 180°. Von A. wird es sehr leicht, von Ä. ziemlich leicht aufgenommen. Die Analyse ergab $C_6H_8(CN)_2(OH)_2$. Das Cyanhydrin wurde durch Kochen mit kons. HCl und darauf folgendes Kochen mit Barytlsg. verseift. Es bildete sich ein swl. Barytsalz, wahrscheinlich ein Salz der α-Dioxyhexahydroterephtalsäure, $C_6H_8(OH)_2(CO_2)_2Ba$. Diese Säure entspricht der von BAEYER dargestellten α-Dibromhexahydroterephtalsäure u. mufs in diese übergeführt werden können.

Da die oben beschriebenen Rkk. den Beweis liefern, dafs das Tetrahydrochinon HERRMANN's weder ein Chinon, noch eine Hydroxylverb., sondern vielmehr ein wahres Diketon ist, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob der Körper sich auch wie seine Carbäthoxylverb., der Succinylobernsteinsäureäther, in der tautomeren Form als Dihydrohydrochinon verhalten kann. Offenbar besteht indes nur eine sehr geringe Neigung, aus der Keto- in die Oxyform überzugehen. Diese wird offenbar beim Succinylobernsteinsäureäther durch die Nachbarschaft der Carbäthoxylgruppe hervorgerufen, und man hat daher einstweilen das Diketohexamethylen aus der Reihe der tautomeren Formen zu streichen, was für die Theorie insofern wichtig ist, als es zeigt, dafs die Ringform allein nicht genügt, um den Widerstand aufzuheben, welcher dem Übergang der Ketoform in die Oxyform hindernd im Wege steht, sondern dafs dazu eine Lockerung der am benachbarten C-Atome befindlichen H-Atome, sei es durch eine Carboxylgruppe, wie bei der Succinylobernsteinsäure, sei es durch eine zweite Ketogruppe, wie beim Phloroglucin, hinzutreten mufs. (B. **22**. 2168—78. 23/9.) SACHSSE.

Adolf Baeyer und **Friedrich Tutein**, *Über die Reduktionsprodukte der Oxyterephtalsäure.* Das grofse Interesse, welches die reduzierte Dioxyterephtalsäure, die Succinylobernsteinsäure, besitzt, veranlafsten die Vff., die Reduktionsprodd. der Oxyterephtalsäure darzustellen. Die Terephtalsäure wurde anfangs aus p-Xylol, später aus p-Toluidin (mittels der SANDMEYER'schen Rk.) dargestellt. Die Oxyterephtalsäure wurde daraus nach der Vorschrift von BURCKHARD gewonnen, sie wird von Na-Amalgam unter gewissen Vorsichtsmafsregeln leicht zu einer *Tetrahydrooxyterephtalsäure*, $C_8H_{10}O_5$, reduziert. Die Lsgg. der Säure geben mit Eisenchlorid eine blau-

violette Färbung. Beim Kochen mit W. zersetzt sie sich unter CO_2-Entwickelung. Der Umstand, daſs die Oxyterephtalsäure vier H-Atome aufnimmt, ist sehr auffallend, da nicht nur die Terephtalsäure, sondern auch die Dioxyterephtalsäure nur 2 H-Atome addieren. Es muſs daher wohl angenommen werden, daſs entweder die doppelten Bindungen in der Oxyterephtalsäure leichter reduzierbar sind, oder daſs die Reduktion von vornherein in einem anderen Sinne verläuft als bei der Terephtalsäure.

Um den Methyläther der Tetrahydrooxyterephtalsäure zu erhalten, wird die Säure in Methylalkohol gel. und mit HCl behandelt. Der Ä. krystallisiert und schm. bei 75—77°. Die Ausbeute ist gering.

m-Ketohexahydrobenzoësäure. Beim Erwärmen der Tetrasäure mit W. beginnt schon bei 60° eine CO_2-Entwickelung. Das Prod. ist sirupförmig, liefert aber ein krystallinisches Na-Salz. Die Ketohexahydrobenzoësäure liefert ferner ein Oxim, ein Phenylhydrazin und ein Cyanhydrin zu deren Darstellung man sich am besten der Tetrahydrooxyterephtalsäure bedient, welche dabei mit der gröſsten Leichtigkeit ein Mol. CO_2 abspaltet. Das Oxim bildet ein helles feines Krystallmehl, welches bei 170° unter Zers. schm. Das Phenylhydrazon schm. bei 125°. Bei der Behandlung desselben mit Mineralsäuren entsteht eine Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols, die bei 230° schm. und sich bei höherer Temperatur in fäkalartig riechende Prodd. zersetzt, welche einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan rot färben. Das Cyanhydrin schm. zwischen 130—140°, bei höherer Temperatur tritt Zers. ein. Kocht man das Cyanhydrin mehrere Stunden am Rückfluſskühler mit rauchender HCl, so krystallisiert beim Verdampfen eine neue Säure, deren krystallisiertes Silbersalz $C_8H_{10}Ag_2O_4$ ist.

Bei dem nicht normalen Verlaufe der Reduktion der Oxyterephtalsäure war es von Interesse, zu untersuchen, welche Prod. bei der Reduktion einer alkylierten Oxyterephtalsäure entstehen. Diese Arbeit hat bis jetzt zur Darstellung der nächsten beiden Säuren geführt. *Methyloxyterephtaläthersäure.* Dieser Körper ist schon von SCHALL durch Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure und von PATERNÒ und CANZONERI dargestellt worden. Vff. haben eine mit der Säure der Genannten identische Säure erhalten. *Benzyloxyterephtalsäure.* Man stellt zunächst das Na-Salz des Oxyterephtalsäuredimethyläthers dar und behandelt dieses mit Benzylchlorid, wobei man den Benzyloxyterephtalsäuredimethyläther als farbloses Öl erhält. Beim Verseifen desselben erhält man die Säure als weiſsen, voluminösen Nd. Dieselbe giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist in W. fast unl. und kann mit A. in feinen glänzenden Nadeln erhalten werden. F. 230—240°.

Zum Schlusse bemerken die Vff., daſs die Ergebnisse dieser Arbeit die vollständige Übereinstimmung im Verhalten der Dihydrodioxy- u. der Tetrahydromonooxyterephtalsäure beweisen. (B. **22**. 2178—89. 23/9.) SACHSSE.

Adolf Baeyer und **Ernst Kochendoerfer**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.* Nach den Angaben von BAEYER verbindet sich das Phloroglucin mit Hydroxylamin zu dem krystallisierten Trioxim, während durch Einw. von Phenylhydrazin nur ein schmieriges Harz erhalten werden konnte. Vff. haben daher die Einw. des Phenylhydrazins auf Phloroglucin einem erneuten Studium unterworfen. Man erhält eine salzartige Verb. des Phenylhydrazins mit Phloroglucin am besten durch Auflösen von Phloroglucin in wenig absolutem A. und Hinzufügen von 3 Mol. Phenylhydrazin. Die Verb. ist krystallinisch, schm. zwischen 78—83° und hat die Zus. $C_6H_3(OH)_3 + 3C_6H_5NH.NH_2$. Sie ist indessen nicht beständig, sondern zersetzt sich bald unter Braunfärbung. Natronlauge spaltet schon in der Kälte Phenylhydrazin ab.

1, 3, 5-Disphenylhydraxophenol. Behandelt man Phloroglucin in der Kälte oder Wärme in saurer Lsg. mit Phenylhydrazin, so erhält man immer harzartige Kondensationsprodd. Dagegen gelingt die Bildung eines dem Trioxim entsprechenden Körpers bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin, wobei aber die Rk. nicht weiter

als bis zum Eintritt von 2 Mol. Phenylhydrazin vorschreitet. Die Verb. stellt farb- und geruchlose Nadeln vor, welche zwischen 143—144° schm. Ihre Zus. ist $C_{18}H_{18}N_4O$, und sie bildet sich nach $C_6H_6O_2 + 2C_6H_8N_2 = C_{18}H_{18}N_4O + 2H_2O$. Ein drittes Mol. Phenylhydrazin einzuführen, gelang nicht.

Pentabenzoylverbindung. Zu deren Darstellung l. man die Disphenylhydrazonverbindung in Natronlauge und fügt Benzoylchlorid zu. Die Benzoylverb. scheidet sich als gelbe, harzige M. ab, die durch Umkrystallisieren in vollkommen weifsen, wohl ausgebildeten Prismen erhalten wird. F. 176°, Zus. $C_{68}H_{58}O_6N_4$. Aus der Entstehung einer Pentabenzoylverb. geht hervor, dafs bei der Kondensation des Phenylhydrazins mit Phloroglucin das ursprünglich gebildete Hydrazon eine Umlagerung in eine Hydrazinverb. des Phenols erleidet, weil erstere höchstens eine Tribenzoylverb. liefern könnte. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die Überführung des Dihydrazins in eine Disazoverb. geliefert.

1, 3, 5-Disphenylazophenol. Löst man einen Teil des Disphenylhydrazophenols in A. und setzt dann alkoh. Eisenchloridlsg. hinzu, so färbt sich die Fl. sofort dunkel rotbraun und scheidet dann auf W.-Zusatz die Azoverb. in rotbraunen Flocken ab. Durch Reinigung läfst sich dieselbe in roten Nadeln gewinnen, welche im reflektierten Lichte stahlblau erscheinen. Zus. $C_{18}H_{14}N_4O$. F. 176—177°. Ein Na-Salz der Verb. bildet prachtvoll glänzende Blättchen, die indes schon durch W. zersetzt werden.

Benzoyläther der Azoverbindung. Das erwähnte Na-Salz wird in Natronlauge gel. und mit Benzoylchlorid behandelt. Hierbei scheidet sich der Benzoyläther pulverförmig ab und kann durch Umkrystallisieren aus Chlf. in roten, federartigen Krystallen gewonnen werden. F. 148—150°, Zus. $C_{25}H_{18}N_4O_2$.

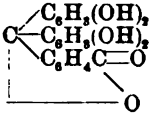
Nach dem Mitgeteilten verhält sich das Phloroglucin zunächst wie ein Phenol, indem es ähnlich wie das Resorcin eine salzartige Verb. liefert. Beim Stehen erleidet es indes eine tautomere Umlagerung, infolge deren sich successive 1 und 2 Mol. Phenylhydrazin damit verbinden. Bliebe nun das Phloroglucin auch nach der Verb. mit dem letzteren in der Ketonform bestehen, so wäre nicht einzusehen, weshalb sich nicht ebenso 3 Mol. addieren könnten, wie dies beim Hydroxylamin der Fall ist. Man mufs daher annehmen, dafs von dem Augenblick ab, wo 2 Mol. Phenylhydrazin aufgenommen worden sind, die Fähigkeit des Phloroglucins, in der Ketonform zu existieren, aufhört.

Auch das Resorcin bildet mit Phenylhydrazin eine salzartige Verb. $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5NH.NH_2$. Die Verb. ist unbeständig und wird an Luft und Licht bald gelb und braun. Bei dieser Zers. entweicht N und NH_3, und die zurückbleibende schwarzbraune M. riecht stark nach Benzol. (B. **22**. 2189—95. 23/9.) SACHSSE.

Adolf Baeyer u. **Ernst Kochendoerfer**, *Über das Phtaleïn des Brenzkatechins.* Brenzkatechin verbindet sich beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid nicht zu einem Phtaleïn, es ist dazu die Ggw. eines Kondensationsmittels erforderlich. Als solches ist weder die von BAEYER (B. **4**. 663) angewandte Schwefelsäure, noch Zinntetrachlorid passend. Als einziges brauchbares Kondensationsmittel erwies sich das Chlorzink.

Brenzkatechinphtaleïn. Durch Zusammenschmelzen von Brenzkatechin, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink bei 140—150° erhält man eine braunrote Schmelze, aus welcher die Verb. indes nur amorph isoliert werden kann. Das Brenzkatechinphtaleïn l. sich in ätzenden Alkalien mit schöner, rein blauer, in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe, indes sind die Färbungen nicht beständig, wie überhaupt das Phtaleïn als Farbstoff nicht brauchbar ist. Mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, giebt das Phtaleïn ein Phtalin, welches die dem Phenolphtalin zukommenden Eigenschaften zeigt. Der Umstand, dafs das Phtalin des Brenzkatechins das einzige nicht krystallisierbare unter den Phtaleïnen der Dioxybenzole ist, macht es wahrscheinlich, dafs dasselbe eine eigentümliche Konstitution besitzt. Die Unters. der Derivate hat nun diese

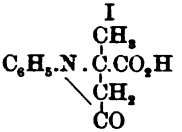
Ansicht bestätigt, indem sich herausstellte, daſs die Ester desselben nicht 2 Säuregruppen enthalten, wie die Phtaleïne des Resorcins und Hydrochinons, sondern 4, woraus hervorgeht, daſs an diesem Phtaleïn keine innere Anhydridbildung zwischen den beiden Phenolresten stattfindet. Das Phtaleïn des Brenzkatechins entspricht daher dem Phtaleïn des Phenols, welches bekanntlich auch schwer krystallisiert, und ist, wie das nebenstehende Schema zeigt, zu formulieren.



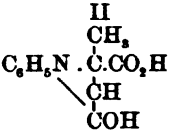
Tetrabenzoyläther des Brenzkatechinphtaleïns wurde dargestellt durch Behandlung der alkal. Lg. mit Benzoylchlorid. Der Benzoyläther, $C_{48}H_{30}O_{10}$, ist krystallisiert in A. swl., ll. in Essigäther, er schm. bei 201—202° u. bildet schöne kaum gefärbte Nadeln. Das durch Verseifen des Benzoyläthers erhaltene Phtaleïn verhält sich genau wie das direkt aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin erhaltene u. konnte ebenfalls nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Monomethyläther des Brenzkatechinphtaleïns. Das Guajakol verhält sich gegen Phtalsäureanhydrid insofern dem Phenol analog, als es sich am besten mit Zinntetrachlorid kondensieren läſst. Das Guajakolphtaleïn l. sich in Alkalien mit violetter, in kalter konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe auf. Mit Essigsäureanhydrid erhält man eine Acetylverb. als dickes, bräunliches Öl. Die Dibenzoylverb., $C_{36}H_{26}O_8$, bildet schwach gelbliche, würfelförmige Krystalle. (B. **22**. 2196—2200. 23/9.) SACHSSE.

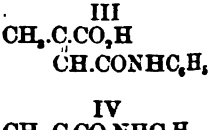
Arnold Reissert, *Pyranilpyroinsäure und Mesaconanilsäure.* Vf. hatte sich bisher (**88**. 786—788) der von MICHAEL (**87**. 1291) zuerst ausgesprochenen Ansicht angeschlossen, daſs die beim Erhitzen von Anilidobrenzweinsäure entstehende Pyranilpyroinsäure identisch sei mit der aus Citraconsäure und Anilin dargestellten Mesaconanilsäure. Eine genaue Vergleichung der beiden Säuren u. ihrer Anhydride ergab nun, daſs dieselben sich in wesentlichen Punkten verschieden zeigen. Damit fallen auch die auf den Ergebnissen der Oxydation der Pyranilpyroinsäure aufgebauten Schlüsse, soweit sie auch auf die Mesaconanilsäure sich erstrecken, zusammen. Die Verschiedenheit der von ANSCHÜTZ (**88**. 1030; **89**. I. 91 und 579) und von ANSCHÜTZ und HENSEL (**89**. I. 160) erhaltenen Ergebnisse von denen des Vf.'s erklärt sich daraus, daſs ANSCHÜTZ vermutlich mit der aus Citraconsäure u. Anilin dargestellten Mesaconanilsäure gearbeitet hat. Der Pyranilpyroinsäure schreibt nunmehr Vf. die Konstitution I oder II, der Mesaconanilsäure die Formel III oder IV zu.



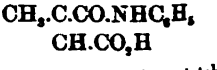
I



II

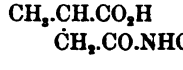


III

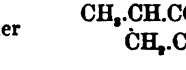


IV

Bei der Oxydation der Pyranilpyroinsäure mit Kaliumpermanganat entstehen Oxanilsäure und Anilbernsteinsäure, bei Oxydation der aus Anilin und Citraconsäure gebildeten Säure nur Oxanilsäure, $C_6H_5NH.CO.CO_2H$. Die bei der Reduktion der Mesaconanilsäure entstehende Säure ist nicht, wie Vf. früher angab, Dihydropyranilpyroinsäure, sondern Brenzweinanilsäure:



oder



Bei Bromierung der Säure entsteht Brenzwein-p-bromanilsäure, F. 165°; deren Natriumsalz giebt bei Reduktion mit Natriumamalgam nicht Desoxypyroinsäure, sondern Brenzweinanilsäure. Wird Pyranilpyroinsäure der Reduktion unterworfen, so findet völlige Spaltung in CO_2, Anilin und geringen Mengen von Buttersäure oder Isobutter-

säure statt. Sowohl das Lakton der Pyranilpyroinsäure als das Anhydrid der Mesaconanilsäure geben mit Phenylhydrazin dasselbe Hydrazid von der Zus. $C_{17}H_{17}N_3O_2$ und F. 158—159°, dessen Konstitution noch nicht ermittelt ist. Die Verb. liefert beim Kochen mit konz. Natronlauge einen bei 183° schm. Körper. (B. **22**. 2281—98. Berlin. I. Univ.-Lab. 10/8.) BODLÄNDER.

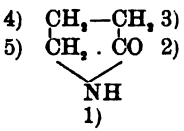
J. Bode, *Über Cholin und verwandte Verbindungen.* Durch Addition von Äthylenbromid u. Trimethylamin wurde nach HOFMANN's (**58**. 913) Vorschrift das Trimethylaminäthylenbromid F. 230° dargestellt. Beim Behandeln mit Chlorsilber wird das an Stickstoff gebundene Brom durch Chlor ersetzt:

$$\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3.C_2H_4Br + AgCl = AgBr + \overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3C_2H_4Br.$$

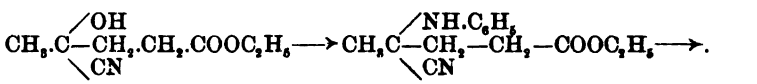
Die entstandene Verb. giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz vom F. 248—249°, mit Goldchlorid vom F. 193°. Behandelt man das Trimethylaminäthylenbromid mit Silbernitrat, so wird in der Kälte nur das an Stickstoff befindliche Brom durch OH ersetzt, beim Kochen wird auch das andere Bromatom eliminiert, und es entsteht das Cholin, $\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3C_2H_4OH$. Mit zwei Atomen Brom giebt das Trimethylaminäthylenbromid ein sehr beständiges Additionsprod. vom F. 147—148°. Silberoxyd spaltet aus dem Trimethylaminäthylenbromid beide Bromatome ab, wobei das Trimethylvinylammoniumhydroxyd oder Neurin entsteht; dessen Platindoppelsalz hat F. 213—214°, das Bromid F. 193°, das Jodid F. 196°. Durch Brom entsteht aus dem Bromid das Trimethyldibromäthylammoniumbromid, F. 165°, $\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3CHBr.CH_2Br$, wobei also die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome gel. wird; bei Überschuſs von Brom entsteht das Perbromid, $\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3C_2H_3Br_2 + 2Br$, F. 73°, AgCl ersetzt das an Stickstoff gebundene Brom im Trimethyldibromäthylammoniumbromid durch Chlor; das Chloroplatinat dieser Verb. hat F. 220°, das Goldchloriddoppelsalz F. 216°. Durch Einw. alkoh. Kalilauge auf Trimethyldibromäthylammoniumbromid entsteht das Trimethylmonobromvinylammoniumbromid, $\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3.CH.CHBr$, F. 146—147°, des Golddoppelsalzes, F. 223°, des Platindoppelsalzes, F. 202°. Durch Addition von Brom entsteht unter Lösung der Doppelbindung das Trimethyltribromäthylammoniumbromid, $\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3CHBrCHBr_2$, F. 152°. Durch weitere Einw. von alkoh. KOH auf Trimethylmonobromvinylammoniumbromid wird nochmals HBr abgespalten, und es entsteht das Trimethylacetenylammoniumhydroxyd, $\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3C : CH$; dessen Platindoppelsalz hat F. 218°, das Golddoppelsalz hat F. 245°. Wird Trimethylvinylammoniumjodid mit gasförmigem HJ gesättigt und unter Druck auf 100° erwärmt, so entsteht Trimethylaminäthylidenjodid, $\overset{\text{J}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3CHJ.CH_3$, zersetzt sich bei 186°, bildet ein Platindoppelsalz vom F. 218°, ein Golddoppelsalz vom F. 202°. Ein anderes isomeres Jodid, nämlich das Trimethylaminäthylenjodid $\overset{\text{J}}{\underset{|}{\text{N}}}(CH_3)_3CH_2.CH_2J$, F. 231, entsteht, wenn man Trimethyloxäthylammoniumchlorid mit HJ auf 140—150° erhitzt; dessen Platindoppelsalz hat F. 221—222°, das Golddoppelsalz F. 193°. Ein drittes Isomeres entsteht durch Addition von Äthylenjodid zu Trimethylamin in der Kälte, F. 212°. ist wenig beständig. Wird Trimethylvinylammoniumbromid mit HBr auf 160—165° erhitzt, so entsteht Trimethylaminäthylidenbromid, F. 235°, des Platindoppelsalzes, F. 254—255°, des Golddoppelsalzes F. 214—215°. Dieselbe Verb. entsteht beim Erhitzen

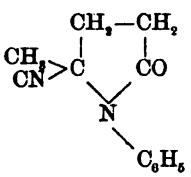
von Trimethyloxäthylammoniumchlorid mit HBr auf 160—170°. Unterchlorige Säure wirkt auf Trimethylvinylammoniumchlorid unter Bildung von Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid, aus welchem durch nascierenden Wasserstoff Trimethylmonochloräthylammoniumchlorid entsteht; dessen Platindoppelsalz hat F. 260°. Die Entstehung von Cholin oder einem Isocholin fand nicht statt, weil durch nascierenden Wasserstoff auch die Hydroxylgruppe eliminiert wird. Auch durch Einw. von Dimethylamin und von Jodmethyl auf Aldehyd gelang es nicht, ein Isocholin darzustellen. Die dem Muskarin isomere Verb. $\begin{matrix} N(CH_3)_3.CH(OH).CH_2(OH) \\ | \\ OH \end{matrix}$ entsteht bei Einw. von Silberoxyd auf Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid; dessen Platindoppelsalz hat F. 264°, das Golddoppelsalz hat F. 237°. Ein Additionsprod. von Trimethylamin mit Styrolbromid wurde durch Erwärmen der beiden Körper in Ggw. von A. auf 50—60° dargestellt F. 202°; der Körper ist nur wenig beständig. (ZHa. [4.] **8**. 125—86. Marburg. Labor. von SCHMIDT.) BODLÄNDER.

O. Kühling, *Über Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons.* Im Anschlusse an frühere Verss. TIEMANN's und seiner Schüler über Einw. von NH_3 und substituierten Ammoniaken auf die Cyanhydrine von Ketonen und Ketonsäureestern (B. **14**. 1967; **18**. 1037) hat Vf. das *Cyanhydrin des Lävulinsäureesters* untersucht. Die zunächst sich bildenden Prodd. gehen sofort unter Abspaltung von A. in Derivate des *Pyrrolidons* (**89**. II. 442):



über. Z. B. erfolgt die Wirkung von Anilin auf das Cyanhydrin nach:





1. *Phenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäureamid*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, aus dem zunächst entstehenden öligen Nitril durch kalte konz. H_2SO_4 nach 24 Std., Nadeln aus A., F. 127°, l. in A., Bzl., Essigäther, swl. in W., unl. in Ä.; *1-Phenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäure*, $C_{12}H_{13}NO_3$, Prismen aus h. W., F. 183°, ll. in A., wl. in W., unl. in Ä., $C_{12}H_{12}NO_3Ag$, Schuppen, wl. in W.; *1-Phenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäurethioamid*, $C_{12}H_{14}N_2SO$, aus der ammoniakalischen Lsg. des Nitrils durch H_2S, Nadeln aus h. W., F. 193° unt. Zers., wl. in A. und W., unl. in Ä.; *2-Methylpyrrolidon-2-carbonsäurenitril*, $C_6H_8N_2O$, aus dem Cyanhydrin mit NH_3, Oktaeder aus h. A., F. 141°, ll. in W., zwl. in A., unl. in Ä., es war nicht möglich, reine Verseifungsprodd. zu erhalten, H_2S erzeugt in wss. Lsg. das Thioamid, $C_6H_{10}N_2SO$, Prismen aus h. W., F. 220° unter Zers., wl. in W., kl. in A., unl. in Ä., Hydroxylamin erzeugt aus dem Nitril das Amidoxim, $C_6H_{11}N_3O_2$, Nadeln aus W., F. 156°. (B. **22**. 2364—71. 23/9. [22/7.] Berlin. I. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

Emil Erwig und **Wilhelm Königs**, *Über fünffach acetylierte Galaktose und Dextrose* (vergl. **89**. II. 250). In ähnlicher Weise wie l. c. für Pentacetyldextrose beschrieben, haben Vff. auch *Pentacetylgalaktose*, $C_{16}H_{22}O_{11}$, rhombische Tafeln aus A., 0,92764 : 1 : 1,3951, F. 142°, swl. in k. A., zll. in Ä., h. A. und sd. W., wl. in CS_2 und Lg., sll. in Chlf., Bzl., Eisessig und Essigäther dargestellt. Die beiden Acetylderivate reduzieren FEHLING'sche Lsg. beim Erwärmen, werden beim Kochen mit Zehntelnormalschwefelsäure verseift, bleiben farblos mit fuchsinschwefliger Säure. Es gelang nicht, Verbb. mit Phenylhydrazin zu erhalten, noch zu Säuren zu oxy-

dieren. Als Oxydationsmittel wurden nicht nur Br und W. (KILIANI **89**. I. 463) verwendet, wodurch die beiden Zuckerarten selbst in Glykon-, resp. Galaktonsäure übergeführt werden, sondern auch, da dies wirkungslos blieb, $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ mit Eisessig. Hierbei wurden die Verbb. zwar zum Teil angegriffen, aber ganz zerstört. Auch PCl_5 etc. sind ohne Einw. Aus diesem Verhalten geht nach den Vff. mit grofser Wahrscheinlichkeit hervor, dafs die Verbb. keine Aldehydgruppen enthalten. Dieser Schlufs soll ein weiteres Argument für die laktonartige Konstitution der Dextrose und Galaktose abgeben „können". (Es ist übrigens doch wohl zu bedenken, dafs durch den Eintritt der negativen Substituenten die Wirkung des Phenylhydrazins und namentlich der Oxydationsmittel abgeschwächt wird, der Schlufs auf das Fehlen der Aldehydgruppen scheint deshalb zweifelhaft. Ref.). (B. **22**. 2207 bis 2213. 23/9. [10/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

J. Messinger und **G. Vortmann**, *Über eine neue Körperklasse von jodierten Phenolen.* (Erste Mitteilung). Vff. jodieren Phenole in alkal. Lsg. mit überschüssigem Jodjodkalium. (Patent ist angemeldet, s. III.). I. *Phenol.* Es entsteht $C_6H_2J_3O$, wahrscheinlich ein *Dijodphenoljod*, $C_6H_2J_2OJ$, violettrot, l. in A. mit roter Farbe, ll. in Ä., Bzl. und Chlf., F. 157° unter Zers., mit KHO-Lauge entsteht Trijodphenol (F. 154—157°), mit Zn-Staub in alkal. Lsg. oder mit Na-Amalgam entsteht Phenol. II. *Kresole.* o-Kresol liefert $C_7H_6J_2O$, F. 150°, m-Kresol, $C_7H_5J_3O$, F. über 200°, u. p-Kresol ein Gemenge von $C_7H_6J_2O$ und $C_7H_5J_3O$. III. *Thymol.* Es entsteht zunächst eine rote Dijodverb., F. gegen 110°, die beim Erwärmen Jod abgiebt und eine gelbe Jodverb., F. 165°, liefert, beide sind unl. in W., wl. in A., ll. in Ä. und in Chlf. Eine dieser Verbb. wird bereits als Jodoformersatz von **Farbenfabriken**, vorm. **Beyer & Co.**, unter dem Namen *Annidalin* in den Handel gebracht. Der gelbe Körper wird nicht zu Thymol reduziert, das Reduktionsprod. hat zwar gleichen F. wie das *Dithymol* DIANIN's (H. II. 637), übrigens 135° (nicht 165,0° wie l. c.), die Zus. ist jedoch eine andere. Auf die Ansichten der Vff. über die Konstitution der Verbb. soll, bis weiteres thatsächliches Material vorliegt, hier nicht eingegangen werden. IV. *Resorcin.* Es entsteht violettrotes $C_6H_2J_2{<}^{OK}_{OJ}$, daraus durch Säuren das etwas heller rot gefärbte $C_6H_2J_2(OH)_2$, ll. in Alkali, A., Ä. V. *Guajakol.* Kaffebraunes Prod., anscheinend Gemisch von Mono- und Dijodverb. VI. *Oxybenzoësäuren.* Es entsteht $C_6H_3J{<}^{OJ^1}_{COOK^3}$, dunkelrot, und $C_6H_2J_3{<}^{OJ}_{OOOH}$, kaffebraun. VII. Mit *α-* und *β-Naphtol* entstehen noch zu untersuchende Prodd. (B. **22**. 2312—22. 23/9. [15/8.] Aachen. Anorg. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

J. Allain-Le Canu, *Über die Phenoldisulfonsäure.* In einer luftleer gemachten Glocke wurde Schwefelsäure vom D. 1,84—1,85 und reines Phenol übereinander geschichtet. Nach mehreren Monaten fing die Schwefelsäure an, fest zu werden, u. nach Verlauf von sechs Monaten wurde der Vers. abgebrochen. Der wenig krystallinische, zerfliefsliche Inhalt der Gefäfse wurde in W. gelöst und durch $BaCO_3$ von der überschüssigen Schwefelsäure befreit. Dann wurde das Filtrat mit Kaliumdicarbonat gesättigt und eingedampft. Es bildeten sich zuerst prachtvolle Krystallblättchen, dann Nadeln. Erstere bestehen aus Kaliumphenoldisulfonat, die Nadeln sind Kalium-p-phenolsulfonat. Das Phenoldisulfonat hat die Zus. $C_6H_4K_2S_2O_7.H_2O$. Es zers. sich ohne zu schm. bei 270°. Ersetzt man das Kaliumdicarbonat durch Bariumcarbonat, so erhält man das Ba-Phenoldisulfonat in schönen Krystallen, welche von dem Ba-p-phenolsulfonat leicht zu trennen sind, weil sie weniger l. sind. Ersteres hat die Zus. $C_6H_4BaS_2O_7.H_2O$. Seine Lösungswärme ist −7,888 Cal. Bei der Zers. der Lsg. durch Schwefelsäure werden entwickelt 9,513 Cal., woraus man schliefsen kann, dafs sich entwickeln:

$C_6H_6S_2O_7$ gelöst + BaO gelöst = Salz, gelöst +27,3 Cal.

(Cr. **109**. 442—44. [9/9.*].) SACHSSE.

J. Bechhold, *Umwandlung von Benzolazoresorcinäthern in Oxyhydrochinonderivate.* Vf. hat p-Benzolazoresorcin in den Dimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2N:NC_6H_5$ verwandelt, dies zum Dimethyläther des p-Amidoresorcins, $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2$, mit $SnCl_2$ + HCl reduziert und daraus durch Oxydation mit CrO_3 Methoxychinon, $C_6H_3(O_2)OCH_3$, erhalten. Letzteres kann leicht in Oxyhydrochinonderivate übergeführt werden (**88.** 1434). Die Darst. des reinen p-Benzolazoresorcins geschah nach Will und Pukall (**87.** 862). *p-Benzoylazoresorcinmonomethyläther*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$, rotgelbe Blättchen aus A., F. 115—116°, wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in W.; *p-Benzolazoresorcindimethyläther*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, granatrote Prismen, monosymmetrisch, 0,9978 : 1 : 0,6169, β 68°34', F. 92°, l. in A. und Ä., unl. in W. *o-Benzolazoresorcindimethyläther* (vergl. l. c.), rotgelbe Nadeln, F. 96—97°, l. in A. und Ä., unl. in W. *p-Amidoresorcindimethyläther*, $C_8H_{11}O_2N$, F. 39—40°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W., flüchtig mit Wasserdampf, leicht oxydierbar, Acetylverb. $C_{10}H_{13}O_3N$, Krystalle aus verd. A., F. 115—116°, Benzoylverb. $C_{15}H_{15}NO$, Nadeln durch Sublimation, F. 173°, swl. in k. A., l. in h. A.; *Tetramethoxydiphenylthioharnstoff*, $CS[NHC_6H_3(OCH_3)_2]_2$, F. 159—160°, swl.; *Dimethoxyphenylsenföl*, $CSNC_6H_3(OCH_3)_2$, gelbe Blättchen aus w. A., Ä., F. 57°; *Methoxychinon*, $C_6H_3(O)_2OCH_3$, ist schon von Schweitzer (**88.** 1434) beschrieben, man gewinnt ihn am einfachsten durch Oxydation mit CrO_3 aus der Lsg., welche beim Reduzieren des p-Benzolazoresorcins nach dem Entzinnen bleibt. Vom gleichzeitig entstehenden Benzochinon trennt man mit Lg., in dem Methoxychinon swl. ist. p-Amidoresorcinmonomethyläther ist sehr leicht oxydierbar und nicht analysiert worden. Ob die Methoxygruppe in p- oder o-Stellung zur Amidogruppe sich befindet, konnte nicht sicher festgestellt werden, anzunehmen ist p-Stellung. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht nämlich Benzoësäure, es mufs also W. abgespalten und eine Anhydroverb. gebildet sein. Das ist nur wahrscheinlich, wenn das freie Hydroxyl in o-Stellung zum Amid steht. (B. **22.** 2374—84. 23/9. [30/7.] Berlin. Univ.-Lab.) Wagner.

A. Russanow, *Über Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Phenol und Thymol.* Nach älteren Unterss. reagieren aliphatische Aldehyde mit Phenolen unter Einw. von H_2SO_4 oder $SnCl_4$ nach:

$$\text{I. } R.CHO + 2R.HOH = RCH(ROH)_2 + H_2O$$

unter Bildung dreifach substituierter Methane. Analog verhält sich Vanillin (Methyldioxybenzaldehyd) gegenüber Pyrogallol und Phloroglucin bei Ggw. von HCl (Ztschr. M. **3.** 638), ferner Benzaldehyd gegenüber β-Naphtol (Claisen **87.** 784). Unter diesen Umständen war die Angabe Michaels (AmJ. **5.** 338; **9.** 130), wonach Benzaldehyd mit Phenol nach:

$$\text{II. } 2R.CHO + 2RHOH = 2R.C(ROH)_2 + 2H_2O$$

reagiere, durch weitere Verss. zu prüfen, dies umsomehr, als M.'s Prodd. amorph waren. Es hat sich hierbei ergeben, dafs die Rk. von Benzaldehyd sowohl mit Phenol als mit Thymol normal nach I verläuft, das Prod. im ersteren Falle dürfte dem F. nach mit p-Dioxytriphenylmethan (H. II. 640) identisch sein.

p-Dioxytriphenylmethan. Nadeln aus verd. A. F. 160—161°, ll. in A., Essigsäure, Chlf., wl. in k., ll. in h. Bzl., kl. in Lg. und CS_2, mit Bromwasser erhitzt, dann mit W. gewaschen und in A. gel., entsteht eine Lsg., die durch Alkali schön blau wird, Diacetat, $C_{23}H_{20}O_4$, rhomb. Täfelchen, aus wässerigem Aceton, F. 109—111°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Dibenzoat, $C_{31}H_{24}O_4$, mkr. rhombische Tafeln aus sd. A., F. 129—130°, wl. in A., sonst ll.; *Dinitrodioxytriphenylmethan* $C_{19}H_{14}O_2(NO_2)_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 133—134°, voraussichtlich befinden sich die Nitrogruppen zu den Hydroxylgruppen in o-Stellung; *Dithymolphenylmethan*, $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2$, rhombische Tafeln aus 70—80%ig. A. mit 1 Mol. Krystall-A., aus Bzl. mit ½ Mol. Krystallbzl., F. 145,5—146,5°, ll. in Chlf., Essigsäure, Lg., reagiert mit Br wie Dioxy-

triphenylmethan, farblos l. in A., die Lsg. wird durch $KMnO_4$ grün, Diacetat, $C_{31}H_{28}O_4$, rhombische Krystalle, F. 125—126°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigsäure. Die Unters. wird auf nitrierte Phenole ausgedehnt. (B. **22**. 1943—49. 23/9. [20/7.] Petersburg. Technol. Inst.) WAGNER.

O. Hesse, *Zur Geschichte der Cocasäure.* Vf. hält die Gründe, die LIEBERMANN (**89**. I. 796) dazu bestimmt haben, den vom Vf. der von ihm entdeckten Cocasäure gegebenen Namen in α-Truxillsäure umzuändern, nicht für stichhaltig. Die Behauptung, daſs des Vf. Substanz, weil den F. 266 und nicht 274° zeigend, nicht genügend gereinigt sei, weist Vf. zurück; auch bei erneuter Darst. aus neuem Material und nach LIEBERMANN'S Verfahren ergab sich F. 274°. Vf. hat von der Cocasäure, um deren Zus. festzustellen, das Ammoniak-, Chinin-, Cinchonidin- und Conchininsalz unters. und die Formel $C_9H_8O_2$ für Cocasäure bestätigt gefunden. (PZtg. **34**. 571.) BODL.

C. Liebermann, *Über die isomeren Truxillsäuren.* Aus den Nebenalkaloiden des Cocaïns waren Säuren der Formel $(C_9H_8O_2)_2$ gewonnen, die zuerst als Isatropasäuren bezeichnet, später als polymere der Zimmtsäure erkannt wurden, in die bez. ihre Ester, die Säuren und ihre Ester beim Destillieren übergehen (**88**. 1310; **89**. I. 219). Sie wurden deshalb als Truxillsäuren bezeichnet (**89**. I. 674), jetzt ist durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung erkannt worden, daſs ihnen die Formel $(C_9H_8O_2)_2$ zukommt. Saure Salze sind nicht erhalten, wohl aber eine Estersäure (s. u.). Wie schon bekannt (**89**. I. 219), geht die α-Säure beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 210° in das Anhydrid der γ-Säure über, hierbei entsteht zuerst bei 150° das α-Anhydrid, welches sich bei höherer Temperatur umlagert. Die α-Säure selbst ist bei höherer Temperatur beständiger als die γ-Säure, sie bleibt, für sich auf 310° und mit Salzsäure (D. 1,125°) auf 260° erhitzt, unverändert, dagegen geht die γ-Säure schon bei 170°, dergl. bei Spaltung ihres Piperidids (S. 752) in die α-Säure über. Die γ-Estersäure (s. u.) geht bei 320° in α-Säure und α-Ester über. Die Chloride der Säuren sind bei 200° noch beständig. Umlagerungen bei der Esterbildung finden nicht statt, die nach verschiedenen Methoden dargestellten Verbb. sind stets identisch. Auch β-Truxillsäure kann umgelagert werden, beim Schmelzen mit KHO wird eine neue isomere, die δ-Truxillsäure gebildet. Neben diesen vier dimolekularen Zimmtsäuren scheinen noch weitere polymere der Zimmtsäure zu existieren. Die Isomerie läſst sich leicht durch sterische Formeln erklären, doch sind auch sechs strukturisomere Formeln möglich. Sieht man von denen mit doppelter Bindung ab, da für deren Existenz in den Truxillsäuren noch kein genügender Beweis vorliegt, so bleiben zwei:

I.	II.
$C_6H_5.CH.CH.COOH$	$C_6H_5.CH.CH.COOH$
$C_6H_5.CH.CH.COOH$	$COOH.CH.CH.C_6H_5$.

Hiervon kann I der β-Truxillsäure zukommen, da sie durch $KMnO_4$ in Benzil $\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}$, bei trockener Destillation z. T. in Distyrol übergeht.

Der polymere Zimmtsäureester liefert eine polymere Säure, die noch näher zu untersuchen, jedenfalls aber von den Truxillsäuren ganz verschieden ist.

α-Truxillsäureamylester, $C_{18}H_{14}O_4(C_5H_{11})_2$. Säulchen aus Aceton, F. 83°; *γ-Truxilläthylestersäure*, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}COOH\\COOC_2H_5\end{matrix}$. Nadeln aus verd. A., F. 171—172°, ll. in A., Ä., Eisessig und Bzl., $C_{20}H_{19}O_4Ag$, Nd.; *β-Truxillsäuremethyläther* (**88**. 1310) monosymmetrisch 0,8263 : 1 : 2,0191, β 89°, 22'; *δ-Truxillsäure*, $C_{18}H_{16}O_2$. Nadeln aus h. W., F. 174°, ll. in h. W. sll. in A., swl. in Bzl., $C_{18}H_{14}O_2(CH_3)_2$. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 77°, ll. in A., Lg., Bzl.; $C_{18}H_{14}O_4(Ca)$, wird sofort abgeschieden, wenn in konz. Lsg. truxills. Ammon mit $CaCl_2$ gemischt wird, aus etwas verdünnterer

Lösung, erst nach einiger Zeit, trotzdem es selbst in sd. W. kl. ist. Distyroldibromid, $C_{16}H_{16}Br_2$. Nadeln aus Bzl.; F. 238°. (B. **22**. 2245—56. 23/9. [13/8.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

W. L. Drory, *Über einige Salze und Derivate der Truxillsäuren.* Beschrieben sind folgende Derivate, deren Darst. nach bekannten Methoden geschah.

Salze der α-Truxillsäure, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$, Nd.; $C_{16}H_{14}(CO_2)_2Ba + 8^1/_2H_2O$, Säulen aus verd. A.; $C_{16}H_4(CO_2)_2Ca + H_2O$, in h. W. oder h. verd. A. etwas weniger l. als in h. W. oder k. verd. A.; $C_6H_{14}(CO_2)_2Na + 10H_2O$, Prismen aus W., verwittert. *Salze der β-Truxillsäure*, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2H_2O$, Prismen aus h. W., kl. in W.; $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3H_2O$, Blättchen, unl. in W. *Salze der γ-Truxillsäure*, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2H_2O$, Nadeln aus 94%igem A.; $C_{18}H_{14}Ag_2$, kryst. Nd.; $C_{16}H_{14}O_4Ba + 11H_2O$, monokline Prismen, 1,0677 : 1 : 0,5533, β 81° 24′; $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3^1/_2H_2O$, mkr. Krystalle beim Fällen durch A.; $C_{18}H_{14}O_5Ca + 6^1/_2H_2O$, monokline Prismen aus W., 1,0899 : 1 : 0,6511, β 89° 20′. *γ-Truxillsäureäthylester*, $C_{16}H_{14}(COOC_2H_5)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 98°, sll. in A., Eisessig, Ä., Bzl., wl. in h. A.; *β-Truxillsäurechlorid*, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, Prismen aus Bzl., PAe., F. 96°, ll. in Chlf., Bzl., Ä., wl. in PAe. *α-Truxillsäureamid*, $C_{18}H_{14}O_2(NH_2)_2$, Nädelchen aus A. und W., F. 265°, wl. in A., swl. in sd. W., zerfließlich in Eisessig. (B. **22**. 2256—61. 23/9. [13/8.] Berlin. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

B. Herstein, *Über Truxillsäurepiperidide und über Truxillpiperididsäuren.* Wenn die Truxillsäuren (vgl. 751) Dizimmtsäuren sind, so müssen sowohl neutrale Piperidide als auch Truxillpiperididsäuren darstellbar sein, was in der That der Fall ist. Die Piperididsäuren werden als Piperidinsalze aus 1 Mol. Säureanhydrid und 2 Mol. Piperidin erhalten, die Piperidide entstehen neben Piperididsäuren beim Mischen gleicher Moleküle Piperidin und Säurechlorid in Benzollsg. Auch Cinnamylpiperidid wurde dargestellt.

γ-Truxillpiperididsaures Piperidin, $C_{26}H_{36}N_2O_2 + 3H_2O$, Tafeln aus A., F. 215°, wl. in k. W., leichter l. in h. W.; *γ-Truxillpiperididsäure*, $C_{16}H_{14}{<}\begin{matrix}COOH\\CO.C_5NC_5H_{10}\end{matrix}$, Blättchen, F. 261°, unl. in W., Bzl. Ä., wl. in k. A., l. in h. A.; *γ-Truxillpiperididsäuremethylester*, $C_{24}H_{27}NO_3$, Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol, F. 201°, unl. in Alkali, l. in w. HCl; *α-Truxillpiperididsäure*, $C_{23}H_{25}NO_3$, F. 250°, Methylester, Nadeln aus Ä., F. 151°; *β-Truxillpiperididsäure*, $C_{23}H_{25}NO_3$, Nadeln, wl. in k. A., F. 224°; *α-Truxillsäurepiperidid*, $C_{16}H_{14}(CONC_5H_{10})_2$, F. 259°; *β-Truxillsäurepiperidid*, $C_{28}H_{34}N_2O_2$, Prismen aus sehr verd. A.; *γ-Truxillsäurepiperidid*, $C_{28}H_{34}N_2O_2$, Nadeln, F. 248°; *Cinnamylpiperidid*, $C_{14}H_{17}NO$, Nadeln aus A. (B. **22**. 2261—65. 23/9. [13/8.] Berlin. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

H. Salkowski, *Über einige Derivate der p-Oxyphenylessigsäure und das ätherische Öl des weißen Senfes.* H. WILL und A. LAUBENHEIMER haben vor zehn Jahren eine Säure, $C_8H_8O_3$, beschrieben, welche sie als Spaltungsprodukt des in dem weißen Senf enthaltenen Sinalbins erhielten. Nach Ansicht der genannten Autoren steht die Säure der kurz vorher vom Vf. beschriebenen p-Oxyphenylessigsäure zwar sehr nahe, ist jedoch von dieser verschieden und als o-Oxyphenylessigsäure anzusehen. Nachdem indes die letztere als ein Körper von ganz verschiedenen Eigenschaften kennen gelehrt worden ist, kann von einer Identität beider Säuren, ebensowenig wie mit der vom Vf. beschriebenen m-Oxyphenylessigsäure, keine Rede mehr sein. Somit bliebe, falls die fragliche Säure überhaupt eine Oxyphenylessigsäure ist, nur noch die p-Säure übrig, mit welcher die Säure aus Sinalbin eine große Ähnlichkeit hat. Vf. trägt kein Bedenken, zu behaupten, daß die von WILL und LAUBENHEIMER erhaltenen Spaltungsprodd. des Sinalbins der Reihe der p-Oxyphenylessigsäure angehören. Dasselbe gilt natürlich auch von dem Sinalbinsenföle, $C_7H_7O—NCS$, welches durch

Spaltung des Sinalbins unter dem Einflusse des Myrosins erhalten wurde. Dasselbe muſs als p-Oxybenzylsenföl, $C_6H_3(OH)^1(CH_2NCS)^4$, aufgefaſst werden.

Bei den Schwierigkeiten, welche der Gewinnung des Senföles des weiſsen Senfs entgegenstehen, schien dem Vf. die Synthese der Verb. nicht ohne Interesse zu sein, welche er im folgenden im Anschluſs an die Beschreibung einer Anzahl von Derivaten der p-Oxyphenylessigsäure giebt.

p-Oxybenzylcyanid (p-Oxyphenacetonitril), $C_6H_4(OH)^1(CH_2CN)^4$, kann aus p-Amidobenzylcyanid durch salpetrige Säure erhalten werden. K. 330,5°. *p-Methoxybenzylcyanid*, $C_6H_4(OCH_3)^1(CH_2CN)^4$, durch Erhitzen des Oxycyanids mit Kali und Jodmethyl. Die Verb. ist flüssig und sd. bei 286—287°. *p-Methoxyphenylacetamid*, $C_6H_4(OCH_3)^1(CH_2CONH_2)^4$, wird aus der vorstehenden Verb. durch Einw. von Schwefelsäure erhalten. Die Verb. ist krystallinisch und schm. bei 188—189°, wl. in A., unl. in W.

Die Äther der p-Oxyphenylessigsäure werden in gewöhnlicher Weise durch Sättigen der alkoh. Säurelsg. mit HCl erhalten. Ölige Fll., die nicht fest werden. Der Methyläther sd. bei 310°, der Äthyläther bei 314°. Durch Erhitzen des Äthyläthers mit NH_3 erhält man p-Oxyphenylacetamid, welches bei 175° schm.

Ersetzung des Methyls im p-Methoxybenzylamin (Anisamin) durch Wasserstoff. Vf. bemühte sich, diese Verb. nach der Methode von A. W. Hofmann durch Behandlung von Methoxyphenylacetamid mit Br und Alkali zu gewinnen. Die Ausbeute war indes eine schlechte, da sich vorzugsweise *Monobrom-p-methoxyphenylessigsäure*, $(C_6H_3Br(OCH_3)^1(CH_2COOH)^4$, bildet, farblose, bei 114—115° schmelzende Blättchen.

Behandlung von p-Amidobenzylamin mit der berechneten Menge salpetriger Säure. Das Amidobenzylamin wurde durch Reduktion von p-Nitrobenzylamin dargestellt. Durch Erwärmen desselben in stark salzsaurer Lösung mit 1 Mol. Natriumnitrit wird salzsaures *p-Oxybenzylamin* erhalten, aus dessen nicht zu verd. Lagg. durch Ammoniak oder Natronhydrat die Base in glänzenden rhombischen Täfelchen, $C_6H_4(OH)^1(CH_2NH_2)^4 + H_2O$, sich ausscheidet. Die neue Base schm. über 95° unter Entweichen des Krystallwassers, wobei indes gleichzeitig tiefere Zers. beginnt. Das salzsaure Salz, $C_6H_4(OH)CH_2NH_2.HCl$, ist krystallinisch und in W. und A. ll. Das Platinsalz, $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet sternförmig vereinigte, flache Nadeln. *p-Oxybenzylsenföl*, $C_6H_4(OH)^1(CH_2NCS)^4$. Schwefelkohlenstoff wirkt auf festes oder in A. gelöstes p-Oxybenzylamin nicht sichtbar ein. Dennoch enthält die gelinde erwärmte alkoh. Lsg. das entsprechende sulfocarbaminsaure Salz, wie sich aus ihrem Verhalten gegen Quecksilberchlorid ergiebt, mit welchem ein gelblichweiſser, beim Erhitzen sich durch HgS schwärzender Nd. entsteht. Ä. entzieht der Mischung nunmehr einen öligen Körper, welcher nach seinem Verhalten das gesuchte Senföl ist. Er besitzt einen brennenden Geschmack und zieht auf der Haut eine Blase, jedoch viel langsamer, als das Allylsenföl. Der stechende Geruch tritt erst beim Erwärmen auf, während das Öl in der Kälte nur einen schwach anisartigen Geruch besitzt. Es l. sich in verd. Alkalien, während es in W. unl. ist. Mit Wasserdämpfen ist die Verb. nur spurenweise flüchtig. Von einer Reindarstellung muſste daher bis jetzt abgesehen werden. (B. **22**. 2137—44. 23/9.) Sachsse.

Hermann Müller und **H. v. Pechmann**, *Über gemischte 1,2-Diketone.* Als solche können diejenigen Verbb. bezeichnet werden, in welchen die Diketogruppe —CO—CO— einerseits mit einem Kohlenwasserstoffe der aromatischen, andererseits mit einem solchen der Fettreihe verbunden ist. Diese Körper entstehen nach der auch für die Bildung der fetten Diketone allgemein gültigen Rk., nämlich durch Spaltung der entsprechenden Nitrosoketone durch Kochen mit Schwefelsäure (**88**. 94). Die gemischten 1,2-Diketone sind gelbe, ölige, nicht erstarrende Fll. von schwach süſslichem, aber gleichzeitig stechendem Geruche. Sie sind unzers. flüchtig, und im

Gegensatze zu den fetten Diketonen schwerer als W. und darin wenig oder gar nicht l. Gegen schweflige Säure und die Lagg. saurer Sulfite, gegen Alkalien, Diazobenzolsulfosäure, fuchsinschweflige Säure, und beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure, endlich gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin verhalten sie sich wie die aliphatischen 1,2-Diketone. Unter gewissen Bedingungen erleiden sie Spaltung in Säure und Aldehyd. Es ist klar, daſs die Zerlegung unsymmetrischer Diketone in zweierlei Weise verlaufen kann, wie es die folgenden Gleichungen für Methylphenyldiketon veranschaulichen:

$$CH_3.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CO_2H + C_6H_5.COH$$
$$CH_3.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.COH + C_6H_5.COOH.$$

Die Spaltung findet im Sinne der ersten Gleichung statt, wenn man sie mittels Cyankalium und A. bewerkstelligt, dagegen nach der zweiten, wenn man das Diketon in feuchtem Ä. und in einem schlecht schlieſsenden Gefäſse sich selbst überläſst.

Methylphenyldiketon, *ω-Phenyl-αω-diketopropan* (Acetylbenzoyl), $CH_3.CO.CO.C_6H_5$. K. bei einem Drucke von 116 mm 164—165°, unter Atmosphärendruck bei 216—218°. *Hydrazon*, F. 143—145°. *Osazon*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).C(N.NHC_6H_5)C_6H_5$, F. 104—105°. *ωα-Hydraxoxim*, $CH_3.C(NOH)C(N.NHC_6H_5)C_6H_5$. F. 202°. *Dioxim*, $CH_3.C(NOH).C(NOH)C_6H_5$, F. 235—236°.

Methylphenyltoluchinoxalin, $\begin{matrix}CH_3 & -C=N\\ C_6H_5 & -C=N\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. Zur Darst. dieses Körpers, dessen Entstehung die Zugehörigkeit des Acetylbenzoyls zur Gruppe der 1,2-Diketone ebenfalls bestätigt, wurden molekulare Mengen von Diketon und Toluylendiamin in äther. Lsg. so lange gekocht, bis Eisenchlorid keine Farbenreaktion mehr hervorrief. Dann wurde mit Ätzkali getrocknet und nach dem Abdunsten des Ä. im luftverdünnten Raume destilliert. Unter 216 mm ging fast alles bei 295° über und erstarrte in der Vorlage. Die Verb. ist ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W., F. 46—48°. *p-Diphenylchinon*, $C_6H_2O_2(C_6H_5)_2$. Durch Einw. von Alkalien auf das Acetylbenzoyl dargestellt, wobei Chinonkondensation eintritt. Die Verb. zeigt das charakteristische Verhalten der Chinone vor allem gegen Reduktionsmittel. Durch Zinkstaub und Essigsäure erhält man ein krystallinisches Hydrochinon, welches bei 218—219° schm. und durch Oxydation mit Eisenchlorid zunächst in ein schwarzgrünes Chinhydron und dann in Diphenylchinon zurückverwandelt wird.

Äthylphenyldiketon, *ω-Phenyl-αω-diketobutan* (Propionylbenzoyl), $CH_3.CH_2.CO.CO.C_6H_5$. Den Ausgangspunkt zur Darst. bildete das Nitrosobutyrophenon, $C_2H_5.C(NOH).CO.C_6H_5$, welches teils aus dem Äthylbenzoylessigäther, teils aus Butyrophenon gewonnen wurde. Das Diketon bildet ein seinem niederen Homologen sehr ähnliches gelbes Öl von stechendem Geruche, das leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. K. 238—240°. Reines Äthylphenylketon ist vollkommen haltbar, in feuchtem Zustande zerfällt es unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Propionaldehyd.

Methylbenzyldiketon, *ω-Phenyl-αβ-diketobutan* (Phenyldiacetyl), $CH_3.CO.CO.CH_2.C_6H_5$. Die Verb. wurde aus Nitrosobenzylaceton, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.C_6H_5$, nach einem etwas abweichenden Verfahren dargestellt. Sie bildet ein zwischen 175 bis 176° sd. gelbes Öl von honigartigem Geruche. Als Nebenprod. wurde bei der Darst. ein bei 167° schmelzender, nicht näher untersuchter N-freier Körper gewonnen. *Osazon*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).C(N.NHC_6H_5).CH_2.C_6H_5$. F. 172—173°. (B. **22**. 2127 bis 2133. 23/9.) SACHSSE.

R. Otte u. **H. v. Pechmann**, *Die Homologen des Diacetyls* (vgl. **88**. 1059). Als Ausgangspunkt dienten die sogen. Nitrosoketone, welche aus den entsprechenden, im Methylen substituierten Acetessigäthern gewonnen wurden. Es ist klar, daſs man auf diesem Wege nur zu solchen Homologen des Diacetyls gelangen kann, welche sich von demselben durch Veränderung der einen Acetylgruppe ableiten, während die andere un-

verändert bleibt. Die von den Vff. dargestellten Diketone sind, wie das Diacetyl, gelbe, nicht erstarrende und unzers. sd. Öle von chinonartig stechendem und in der Regel gleichzeitig etwas süfslichem Geruche. Mit verd. Alkalien bilden sie farblose Lagg., beim Erwärmen werden sie gebräunt und in Chinone verwandelt. Durch die Einw. von alkoh. Alkalien oder Cyankalium erleiden sie unter nicht genau festgestellten Bedingungen eine Spaltung in Säure und Aldehyd. Durch NH_3 werden die fetten 1,2-Diketone glatt in substituierte Glyoxaline verwandelt. Gegen Diazobenzolsulfosäure und fuchsinschweflige Säure verhalten sie sich ähnlich wie Aldehyde und Ketone. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure nimmt letztere eine bräunliche Farbe an, Diacetyl macht eine Ausnahme, insofern es rein blau färbt.

Methyläthyldiketon, α-β-Diketopentan (Acetylpropionyl), $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$. Das Acetylpropionyl kann zwei verschiedene Hydrazone liefern, je nachdem die Hydrazingruppe an den dem Methyl oder dem Äthyl benachbarten Ketonkohlenstoff tritt. Wenn man bei dem C-Atom des mit der Diketogruppe verbundenen Methyls zu zählen anfängt, so kann man ersteres als α-Phenylhydrazon, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).CO.C_2H_5$, letzteres als β-Phenylhydrazon des Acetylpropionyls, $CH_3.CO.C(N.N.C_6H_5)C_2H_5$, bezeichnen. *Acetylpropionyl-αβ-hydrazoxim*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).C(NOH)C_2H_5$. Die Bildung dieses, wie aller Hydrazoxime, verläuft glatt, wenn man die berechnete Menge Phenylhydrazin auf das Monoxim einwirken läfst. Versucht man dagegen umgekehrt, die Oximgruppe mittels Hydroxylamin in ein Ketohydrazon einzuführen, so erhält man ein Gemenge von Hydrazoxim, Osazon, Dioxim und unverändertem Hydrazon. Der F. der Verb. liegt bei 131,5°. *Acetylpropionyl-βα-hydrazoxim*, $CH_3C.(NOH).C(N.NHC_6H_5)C_2H_5$, dargestellt aus dem Nitrosodiäthylketon und Phenylhydrazin, F. 128°.

Methylpropyldiketon, αβ-Diketohexan (Acetylbutyryl), $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, gelbes Öl von stechendem Geruche, K. 128°. *α-Hydrazon*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5)COC_3H_7$, F. 113—114°. *β-Hydrazon*, $CH_3.CO.C(N.NHC_6H_5)C_3H_7$, F. 108—109°. *αβ-Hydrazoxim*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).C(NOH).C_3H_7$, F. 130,5°. *Osazon*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).C(N.NHC_6H_5).C_3H_7$, F. 136,5°. *Dioxim*, $CH_3.C(NOH).C(NOH).C_3H_7$, F. 168°, identisch mit dem von SCHRAMM dargestellten Methylpropylglyoxim.

Methylisopropyldiketon, sekundäres αβ-Diketohexan (Acetylisobutyryl), $CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$. Den Ausgangspunkt zur Darst. bildete das Nitrosomethylisopropylketon von WESTENBERGER. Das Prod. ist ein gelbes, stechend riechendes Öl.

Methylisobutyldiketon, sekundäres αβ-Diketoheptan (Acetylisovaleryl), $CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$, gelbes Öl. *Hydrazon*, F. 98°. *αβ-Hydrazoxim*, F. 150—151°. *Osazon*, F. 116,5°, *Dioxim*, F. 170—172°.

Methylamyldiketon, sekundäres αβ-Diketooctan (Acetylcapronyl), $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, eine bei 163° sd. Fl. *Hydrazon*, F. 99—100°. *αβ-Hydrazoxim*, F. 131,5°. *Osazon*, F. 114°. *Dioxim*, F. 172—173°.

Methylallyldiketon, αβ-Diketohexylen (Acetylcrotonyl), $CH_3.CO.CO.C_3H_5$. Als Ausgangspunkt diente das Nitrosoallylaceton, $CH_3.CO.C(NOH).C_3H_5$, welches aus Allylacetessigäther nach bekannten Methoden gewonnen werden kann. Das erhaltene Nitrosoketon wurde auf Diketon verarbeitet, doch stiefs dessen Reindarstellung vorderhand auf unüberwindbare Schwierigkeiten. Ebensowenig wie das Diketon selbst haben Vff. bis jetzt seine Verbb. mit Phenylhydrazin rein erhalten. Dagegen liefs sich darstellen *αβ-Hydrazoxim*, F. 137°, und das *Dioxim*, F. 153°. (B. **22**. 2115 bis 2126. 23/9.) SACHSSE.

Paul Werner, *Über den Einfluſs des Lichtes auf die Färbung des reinen Anilins.* Farbloses Anilin wurde einesteils im luftleeren Raume oder an der Luft, und zwar teils in der Dunkelheit, teils am diffusen Licht $3^1/_2$ Monate lang aufbewahrt. Das

Anilin im Vakuum blieb sowohl im Lichte als in der Dunkelheit farblos, also kann das Licht allein die Färbung nicht bewirken. Das in der Dunkelheit in Berührung mit Luft oder Sauerstoff stehende Anilin blieb ebenfalls fast farblos, während unter gleichen Verhältnissen am Lichte starke Färbung und gleichzeitig O-Absorption eintrat. Die Färbung des Anilins ist also eine Oxydationserscheinung, bei welcher Licht und Sauerstoff gemeinsam wirken. (Mulh. **89**. 331—32.) SACHSSE.

L. Rügheimer, *Über die neben Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester entstehenden Körper. Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin.* Vf. hat in einer früheren Mitteilung (**89**. I. 95) eine Substanz $C_{27}H_{21}N_3O_6 + 1^1/_2H_2O$, beschrieben, die er als *Tribenzamidophloroglucin* auffaſste. Diese Auffassung hat sich indes als irrig herausgestellt. Der Gewichtsverlust, den die Verb. bei höherer Temperatur erleidet, beruht nämlich nicht, wie früher angenommen, auf Verlust von W. und kleinen Mengen Benzoësäure, sondern auf Verlust von letzterer allein. Man erhält dabei denselben Körper $C_{11}H_{10}N_2O_3$, der sich beim Behandeln von Dibenzamidodioxytetrol mit HCl in Ggw. von Methylalkohol bildet, das α-Oxy-β-benzamido-β-oxypyrrolin. Auch zers. er sich beim Erwärmen mit einem Gemenge aus gleichen Tln. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser, unter Bildung von Diamidoaceton und Benzoësäure.

Wie erwähnt, zers. sich das fragliche Produkt der Einw. von Natriumäthylat auf Hippursäureester beim Erhitzen in Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin, $C_{11}H_{10}N_2O_3$. Dem früher über diesen Körper Mitgeteilten fügt Vf. noch einiges ergänzend zu. Er ist nicht nur in HCl-haltigem, sondern auch in reinem W. in der Wärme etwas l., in A. ist er ll., und diese Lsg. wird durch etwas Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt. Der Körper verhält sich wie eine Säure, deren meiste Salze ll. sind; charakteristisch ist sein starkes Reduktionsvermögen gegen Silber und Kupfersalze. Beim Erhitzen mit einem Gemenge von Schwefelsäure, Eisessig und W. wird das Dioxybenzamidopyrrolin zu Benzoësäure, Diamidoaceton und CO_2 zers.

In Anbetracht dieser Thatsachen kann das fragliche Prod. der Einw. von Natriumäthylat auf Hippursäureester nicht ein Abkömmling des Phloroglucins sein, und es liegt die Annahme nahe, daſs dasselbe als Hippurylhippursäure oder ein ihr nahestehender Körper von der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$ zu betrachten sei, was sich durch weitere Unters. bestätigt hat. Auch harmoniert die Spaltung des Körpers durch Säuren unter Bildung von Benzoësäure und Diamidoaceton mit dem Verhalten, welches man einer Dibenzamidoacetessigsäure zuschreiben müſste. Dürfte man nun noch annehmen, daſs eine Dibenzamidoacetessigsäure beim Erhitzen unter Ausscheidung eines Benzoyls als Benzoësäure in Dioxybenzamidopyrrolin übergehen kann, so würden die Umwandlungen des Körpers erklärt sein. Indes scheint diese Annahme unzulässig. Ein der Acetessigsäure so nahe stehender Abkömmling sollte danach beim Erhitzen nicht CO_2 abspalten und in ein Derivat des Acetons übergehen, sondern sein Carboxyl sollte in einen Ammoniakrest eingreifen unter gleichzeitiger Verdrängung einer Benzoylgruppe, welche sich in denselben Bindungsverhältnissen befindet, wie das Benzoyl in der Hippursäure. Es scheint dem Vf. daher wahrscheinlich, daſs nicht erst bei der Entstehung des Dioxybenzamidopyrrolins Ringschlieſsung eintritt, sondern alsbald nach dem Entstehen der Hippurylhippursäure im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CONH\begin{cases}CH_2-CO\\ HOCOCHNHCOC_6H_5\end{cases} = C_6H_5CON\begin{cases}CH=C(OH)\\ C\text{——}CHNHCOC_6H_5\\ (OH)_2\end{cases}.$$

Der Übergang dieses Benzoyltrioxybenzamidopyrrolins in Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin würde dann in einfacher Weise erfolgen können.

Körper $C_{36}H_{28}N_4O_6$ (*vierfach hydriertes Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol* (?). Der Körper bildet sich, wie bereits in der ersten Abhandlung über die Einw. von

Natriumäthylat auf Hippursäureester erwähnt, als Nebenprod. in sehr geringer Menge. Basen gegenüber verhält er sich wie eine Säure, jedoch schwächer als Dibenzamidodioxytetrol. Gegen das Säuregemisch aus gleichen Teilen Schwefelsäure, Eisessig und W. ist der Körper beständiger als letzteres. Die Analysen des Körpers und seiner Salze führen zu der einfachen Formel $C_{18}H_{14}N_2O_3$. Nimmt man an, daſs er in ähnlicher Weise entsteht wie das Dibenzamidodioxytetrol, und vergleicht man seine physikalischen Eigenschaften mit denen des letzteren, welcher 18 C-Atome im Mol. enthält, so kommt man zu dem Schluſs, daſs sein Molekulargewicht gröſser sein muſs. Vf. giebt ihm daher die Formel $C_{36}H_{28}N_4O_6$ (B. **22**. 1954—65. 23/9.) SACHSSE.

A. Michaelis, *Über anorganische Derivate des Phenylhydrazins.* Vf. hat Thionylchlorid auf Phenylhydrazin wirken lassen und *Thionylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH.N:SO$, erhalten, ebenso aus α-Äthylphenylhydrazin das *Thionyläthylphenylhydrazon.* Diese Rk. soll für die Aldehydnatur der schwefligen Säure sprechen, insofern dem auch in der schwefligen Säure, $\underset{\underset{O}{\|}}{H.SO.OH}$, anzunehmenden Sauerstoffatom der Charakter eines Aldehydsauerstoffatomes zukommt.

Thionylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.N:SO$, zu 100 g Hydrazin (3 Mol.) in 500 g Ä. werden unter Eiskühlung 42 g $SOCl_2$ (1 Mol.) in 2 Volumen Ä. zugesetzt, schwefelgelbe Prismen aus h. A., F. 105°, ll. in Ä., Chlf., CS_2, Bzl., h. A., l. flüchtig mit Wasserdampf, h. konz. HCl zers. nur langsam, NaOH schnell nach:

$$C_6H_5.NH.N:SO + 2NaOH = C_6H_5NH.NH_2 + Na_2SO_3,$$

Br bildet Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N:NBr_3$ (F. 63,5° unter Zers.), bei dem Erhitzen über den F. scheint Zerfall nach:

$$4C_6H_5.NH.N:SO = 2H_2O + SO_2 + 4N_2 + (C_6H_5)_2S + (C_6H_5)_2S_2$$

einzutreten. *Thionyläthylphenylhydrazon*, $C_6H_5.NC_2H_5.N:SO$, rotgelbe Fl., flüchtig mit Wasserdampf, seine Existenz beweist, daſs dem Thionylphenylhydrazon nicht die Formel $\begin{matrix} C_6H_5.N-NH \\ \diagdown\!\diagup \\ SO \end{matrix}$ zukommt. (B. **22**. 2228—33. 23/9. [13/8.] Aachen. Org. Lab. der techn. Hochsch. Vgl. **89**. II. 669.) WAGNER.

A. Michaelis und **C. Claessen**, *Über unsymmetrische sekundäre aromatische Hydrazine mit ungesättigten Alkoholradikalen.* Vff. haben *α-Allylphenylhydrazin* dargestellt u. erhielten aus demselben bei Oxydation mit HgO kein Tetrazon, sondern ein noch näher zu untersuchendes Prod. $FeCl_3$ bildet ein Tetrazon. Auch *Styrylphenylhydrazin* liefert kein Tetrazon.

Allylphenylhydrazin, $C_6H_5NC_3H_5.NH_2$, wurde sowohl aus Allylbromid u. Phenylhydrazin (hierbei entsteht nicht hauptsächlich sondern nur zu $^1/_3$ die symmetrische β-Verb., vgl. **87**. 953) und aus Allylbromid und Natriumphenylhydrazin als auch durch Reduktion von Allylphenylnitrosamin erhalten, fl., $K_{109,5}$. 177°, reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Kälte nur allmählich; *Benzylidenallylphenylhydrazon*, $C_6H_5N(C_3H_5).N:CHC_6H_5$, Nadeln aus w. A., F. 52°, ll. in Ä. und h. A.; *Benzoylallylphenylhydrazin*, $C_6H_5.NC_3H_5.NH.CO.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 139°; *Allylphenylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5.NC_3H_5.NH.CS.NH.C_6H_5$, Nadeln aus h. A., F. 103°; *Allylphenyltetrazon*, $C_6H_5NC_3H_5.N:N.NC_3H_5.C_6H_5$, F. 86° unter Zers., ll. in Ä. u. h. A.; *α-Styrylphenylhydrazin*, $C_6H_5.N(CH_2.CH:CH.C_6H_5).NH_2$, F. 54°, ll. in A. und Ä., wl. in PAe., wurde aus Natriumphenylhydrazin und Styrylbromid erhalten, dieses durch Kochen von Zimmtalkohol mit HBr (47,8%). (B. **22**. 2233—46. 23/9. [13/8.] Aachen. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

Gustav Grossmann, *Reduktion von Amarin.* Vf. untersuchte die von ZAUNSCHIRM (**88**. 852) bei Reduktion von Amarin mit Natriumamalgam erhaltene, bei 164°

schm. Verb. $C_{28}H_{24}N_2$. Die Ausbeute beträgt 18—20% des angewandten Amarins. Beim Kochen mit Säuren spaltet sich der Körper in Benzaldehyd und eine Base der Zus. $C_{14}H_{16}N_2$, die bei 120—121° schm. Die Base destilliert nicht unzersetzt; bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der RAOULT'schen Methode aus Eisessig ergab sich ein von dem theoretischen 212 wenig abweichender Wert. Die Verb. ist das *Stilbendiamin*. Dasselbe giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Diacetylstilbendiamin, $C_{18}H_{20}N_2O_2$, F. 350°; beim Erwärmen mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzoylstilbendiamin, ein Körper, der in allen bekannten Lösungsmitteln unl. ist, sehr hohen F. hat und nur durch Sublimation rein gewonnen werden konnte. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht die Verb. $C_{22}H_{16}N_2O_2 + {}^1/_2H_2O$ von F. 213°. Mit Benzaldehyd tritt das Stilbendiamin zu dem Reduktionsprod. des Amarins zusammen, welchem sonach die Formel: $\begin{matrix}C_6H_5CHN{=}CH.C_6H_5\\ C_6H_5CHN{=}CH.C_6H_5\end{matrix}$ zukommt. Wird dieser Körper weiter mit Natrium und absoluten A. behandelt, so entsteht Dibenzylstilbendiamin, $C_{28}H_{28}N_{21}$, F. 153°. Wird Benzaldehyd mit Stilbendiamin auf eine über 100° liegende Temperatur erhitzt, so entsteht die bei 246—247° schm. Verb. der Zus. $C_{21}H_{16}N_2$, welche identisch ist mit der von ERDMANN aus Benzoïn und NH_3 1865 dargestellten Verb., der er die Zus. $C_{14}H_{11}N$ zuschrieb, die aber JAPP und WILSON (JCh. 7. 825) als eine Verb. der obigen Zus. erkannten und Ditolanazotid nannten. Die Verb. hat die Formel: $\begin{matrix}C_6H_5C.N{=}C.C_6H_5\\ \|\\ C_6H_5C.N{=}C.C_6H_5\end{matrix}$ und ist ein Tetraphenylpiperazin. Mit m-Nitrobenzaldehyd giebt Stilbendiamin eine Verb. $C_{28}H_{22}N_4O_4$, F. 159—161°; mit Salicylaldehyd den in charakteristischen gelben vier- oder sechsseitigen Blättchen krystallisierenden Körper $C_{28}H_{24}N_2O_2$, F. 205°; mit 2 Mol. Cuminol tritt ein Mol. Stilbendiamin zu einer bei 168° schm. Verb. zusammen. Das Chlorhydrat des Stilbendiamins liefert bei Destillation über freiem Feuer einen zwischen 230 und 240° schm. Körper der Zus. $C_{21}H_{16}N_2$ oder $C_{21}H_{17}N_2$, der vielleicht mit dem Lophin identisch ist. Durch Reduktion von Furfurin hat Vf. eine bei 174° schm. Substanz $C_{20}H_{16}N_2O_4$ erhalten, welche sich mit H_2SO_4 in Furfurol und eine Base spaltet und wahrscheinlich die Formel: $\begin{matrix}C_4H_3OCH.N{=}CHC_4H_3O\\ C_4H_3OCH.N{=}CHC_4H_3O\end{matrix}$ besitzt. (B. **22**. 2298—2305. 12 S. Erlangen.) BODLÄNDER.

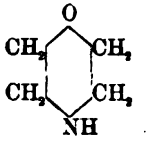
Oskar Widman, *Ein neuer Beitrag zu den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.* REMSEN und DAY erhielten (AmCh. **5**. 149 und 161) aus β-Cymolsulfamid (I) durch Oxydation die α-Sulfamin-p-propylbenzoësäure (II), eine isomere β-Säure durch Oxydation von p-Dipropylbenzolsulfamid (III):

I	II	III
$C_6H_3\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\ (4)\\ SO_2.NH_2\ (3)\\ CH_3\ (1)\end{matrix}$	$C_6H_3\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\ (4)\\ SO_2.NH_2\ (3)\\ CO_2H\ (1)\end{matrix}$	$C_6H_3\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\ (4)\\ SO_2.NH_2\ (3)\\ CH_2.CH_2.CH_3\ (1)\end{matrix}$

Beide Säuren müfsten identisch sein, ihre Verschiedenheit ist, wie Vf. fand, darin begründet, dafs bei Entstehung der α-Säure die Propylgruppe in die Isopropylgruppe übergeht. Der Beweis wurde geliefert, indem sowohl p-Propylbenzoësäure als Cuminsäure (p-Isopropylbenzoësäure) in Sulfamide verwandelt wurden, welche mit den REMSEN'schen Verbb. identisch sind. Bemerkenswert ist, dafs zwar Fälle bekannt sind, wo bei Oxydation der Parakette keine Umlagerung eintrat, dafs solches aber stets bei der Oxydation von Methyl beobachtet wurde. *m-Sulfocuminsäure*, zähe Masse, F. etwa 160°, mit SO_3 bereitet, $C_3H_7.C_6H_3{<}\begin{matrix}SO_2O\\ COO\end{matrix}{>}Ba + H_2O$, wl. in W., $[C_{10}H_{11}O_5SO_2]_2Ba + 4^1/_2H_2O$, Prismen aus h. W., *Sulfocuminsäuredichlorid*, $C_6H_3(C_3H_7)(SO_2Cl)(COCl)$. Kryst. aus Petroleumäther, F. 55—56°; Sulfamincuminsäureamid, $C_6H_3(C_3H_7)SO_2NH(CONH_2)$, rhombische Tafeln aus h. W., F. 225°; *m-Sulfo-p-propylbenzoësäure*, sil

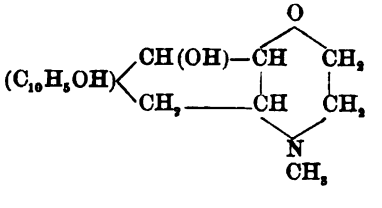
in A. und W., unl. in Bzl., $C_9H_{10}<\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}>Ba + H_2O$, Prismen, wl. in W., *Sulfopropylbenzoyldichlorid*, $C_{10}H_{10}SCl_2O_3$, Krystalle aus Bzl. oder PAe., F. 42—43°; *Sulfaminpropylbenzamid*, $C_{10}H_{14}N_2SO_3$, Tafeln aus w. W., F. 202—203°. *Propylbenzoësäure* hält man aus 4 g p-Acetopropylbenzol (**88**. 1155) durch 12—24 stünd. Stehen mit 7,8 g $KMnO_4$, 3,2 g KHO und 1 l W., das Gemisch ist wiederholt zu schütteln. Nach dem Ansäuern mit HCl zieht man mit Ä. aus, wobei etwas Terephtalsäure ungelöst bleibt. F. der Sulfaminpropylbenzoësäure findet Vf. bei 217—218° (c), REMSEN bei 212—213 (c), den der Isomeren findet Vf. bei 246° (c), REMSEN bei 244° (H. II. 885) giebt unrichtig 232° an, sonst stimmen die Angaben durchaus überein. (B. **22**. 2274—80. 23/9. [13/8.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Knorr, *Synthesen in der Oxazinreihe. (I. Mittl.)* Der Vf. macht zunächst einige Bemerkungen zur Nomenklatur und erklärt, daſs er die Nomenklatur WIDMAN's nicht annimmt, vielmehr die Base:



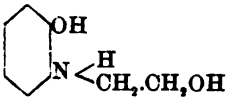
welche nach WIDMAN *Tetrahydropazoxin* ist, *„Morpholin"* nennen will. Gegen WIDMAN's Nomenklatur (**89**. II. 4) wendet Vf. ein, daſs dieselbe zum Teil Ohr und Zunge zuviel zumute und doch schon jetzt nicht ausreiche. Vf. schlieſst seine Bemerkungen mit dem Satze: Ich glaube, daſs gerade dem Bestreben, „die Namen so zu bilden, daſs die Konstitution ohne weiteres daraus gefolgert werden kann", ein groſser Teil der argen Verwirrung in unserer Nomenklatur zuzuschreiben ist. (Diese Einwände sind sicher berechtigt, aber nur insoweit sie das eben genannte Bestreben betreffen. Die Nomenklatur WIDMAN's ist, wie schon BEILSTEIN's Zustimmung beweist, für die Systematik von groſsem Wert und muſs von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet werden. Die konsequente Durchführung, die KNORR für unmöglich hält, scheint für das Prinzip nicht wesentlich. Die Annahme derselben schlieſst keineswegs aus, daſs für einzelne Verbb. besondere Namen gewählt werden, es scheint dies aber nur gerechtfertigt, wenn sie bereits fest eingebürgert, oder wenn zahlreiche Derivate in Aussicht stehen und durch die Neubezeichnung eine wesentliche Vereinfachung der systematischen Bezeichnung geschaffen wird. Ref.) Substitutionsprodd. werden durch Zahlen, wie im Schema des Phenmorpholins (s. u.) bezeichnet. (Es wäre zur Aufrechthaltung der Analogien mit anderen Verbb. wohl zweckmäſsiger, auch den Sauerstoff (und gegebenen Falles auch den Stickstoff, Schwefel etc., sowie die leere Stelle in den Indolen) mitzuzählen, trotzdem er nicht substituierbar ist. Dann wäre z. B. 5—8 stets eine Paraverb. Jetzt ist sie es im Naphtalin oder im Hydrochinolin, nicht aber im Phenmorpholin. Ref.)

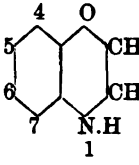
Das Morpholin (Tetrahydropazoxim) hält Vf., wie früher (**89**. I. 844) ausführlich mitgeteilt, für den Träger der physiologischen Wirkung im Morphin:



und dürften auch manche nahe vewandte Alkaloide Morpholinabkömmlinge sein. Das Morpholin selbst ist das Anhydrid des Dioxyäthylamins, $HN<\begin{matrix}CH_2.CH_2OH\\CH_2.CH_2OH\end{matrix}$, und aus diesem durch Erhitzen mit HCl u. Kochen mit Alkali als piperidinähnliche Base gewonnen, deren Beschreibung später erfolgt. Indermediär entsteht vermutlich das Chlorhydrin, $NH<\begin{matrix}CH_2.CH_2.Cl\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$, wie bei der Bildung des 1-Phenylmorpholins, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O$ nachgewiesen. Wie dieses aus

Dioxäthylanilin, läßt sich auch 1-Methylmorpholin aus Dioxäthylmethylamin gewinnen. Endlich erhält man aus Oxäthylamidophenol (I), besser aber aus dem Methyläther, dem Oxyäthylanisidin, das Phenmorpholin (II), welches dem Hydrochinolin entspricht u. sich auch sehr ähnlich verhält. Aus Methylanisidin entsteht 1-Methylphenmorpholin.

I 

II 

I. *1-Methylmorpholin.* Aus äquivalenten Mengen Methylamin u. Äthylenchlorhydrin in wss. Lsg. entsteht bei 110° mit 80% vom Methylamin das *Oxyäthylmethylamin*, Öl, ll. in W., A. u. Ä., unl. in Alkali, K. 130—140°, flüchtig mit Wasserdampf, $C_5H_{13}NO$. $HAuCl_4$, Prismen aus W., F. 110—120°, sll. in W. Durch weitere Einw. von Chlorhydrin, und bei 120° entsteht mit 125% vom Oxyäthylmethylamin das *Dioxyäthylamin*, $C_5H_{13}NO_2$, Öl, K. 250—255°, flüchtig mit Wasserdampf, Chloroplatinat und Chloraurat sind in W. sll., letzteres krystallisiert aus verd. A. JCH_3 vereinigt sich mit der Base zum Jodhydrat des Dioxäthyldimethylammoniumhydroxyds, dessen Chlorhydrat bequem aus Chlorhydrin und Oxäthyldimethylamin (H. I. 941 vgl. **89.** I. 844) erhalten wird, $C_6H_{15}NO_2.HAuCl_4$, Blättchen, F. 283°, l. in k. W., sll. in h. W., $(C_6H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, F. 217—218°. Die wssr. Lsg. der freien Base scheint beim Eindampfen nach:

$$C_6H_7NO_3 = C_4H_{11}NO + 2CH_2.COH + H_2O$$

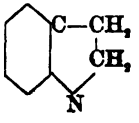
zu zerfallen. Aus dem Dioxäthylmethylamin entsteht mit HCl bei 160° nach 12 St. das *1-Methylmorpholin*, $C_5H_{11}NO$, fl. K. 117° (i. D.), ll. in W., A., Ä., ähnelt dem Methylpiperidin, $C_5H_{11}NO.HCl$, sehr hygroskopisch, Prismen aus A., F. 205°; $(C_5H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, Nadeln aus verd. A., sll. in W., F. 199°; $C_5H_{11}NO.HAuCl_4$, Nädelchen aus h. W., bei langsamem Ausfallen Prismen, F. 183°; $C_5H_{11}NO.JCH_3$ entsteht beim Mischen der äther. Lsgg. der Komponenten, Nadeln aus A., $C_5H_{11}NO.CH_3AuCl_4$, Nadeln aus verd. A., wl. in W., das Methylmorpholinmethylhydroxyd zerfällt beim Verdunsten der wssr. Lsg. wie das Dioxäthyldimethylammoniumhydroxyd, s. o., in Aldehyd und Dioxäthylmethylamin.

II. *1-Phenylmorpholin. Oxäthylanilin* (B. **6.** 1024) wurde durch Chlorhydrin bei 110° in Dioxäthylanilin (K. über 350°) und dies mit HCl bei 160—180° und Kochen mit NaOH oder direktes Erhitzen in 1-Phenylmorpholin übergeführt, $C_{10}H_{13}NO$, F. 53°, K. 270°, unl. in W., ll. in A., Ä., flüchtig mit Wasserdampf. III. *Phenmorpholin.* Aus Chlorhydrin entsteht mit o-Amidophenol bei 150° sehr oxydables *Oxäthyl-o-amidophenol*, mit o-Anisidin bei 115—120° nach 12—25 Stunden *Oxäthyl-o-anisidin*, dickes Öl, K. 305° (i. D.), wirkt stark reduzierend. Aus diesem entsteht mit rauch. HCl bei 160° zunächst *Chloräthylamidophenol*, $C_6H_4\langle^{OH}_{N<^{H}_{CH_2.CH_2Cl}}$; aus diesem beim Erhitzen oder beim Kochen mit Alkali das *Phenmorpholin*, C_8H_9NO, fl., K. 268° (i. D.) ähnelt dem Tetrahydrochinolin, C_9H_9NOHCl, und ist leicht oxydierbar, Blättchen aus A. durch Ä., F. ca. 120°, sehr hygroskopisch. Des F. halber kann es mit der von MILLER (**89.** II. 501) erhaltenen Verb., die gegen 200° sd., nicht identisch sein.

IV. *1-Methylphenmorpholin. Oxäthylmethyl-o-anisidin*, $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{N<^{CH_3}_{CH_2.CH_2OH}}$, ähnelt dem Oxäthylanilin und -anisidin und wird wie dieses erhalten, rauch. HCl bei 160° und folgendes Kochen mit Natronlauge erzeugt *1-Methylphenmorpholin.* $C_9H_{11}NO$, fl., K. 261° (i. D.), riecht stechend, flüchtig mit Wasserdampf, leicht oxydierbar, färbt sich durch Licht rosenrot, $C_9H_{11}NO.HCl$, viereckige Blättchen aus A., F. 162°.

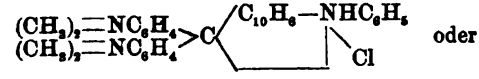
Die Synthesen werden fortgesetzt, insbesondere soll das Chlorhydrin durch Äthylenbromid ersetzt werden. Auch die Morpholine des Naphtalins u. Phenanthrens werden untersucht, letzteres liegt vielleicht in der Base vor, welche aus Morphin mit Zn-Staub entsteht und von GERICHTEN u. SCHRÖTTER für Phenanthrenchinolin gehalten wurde. Auch die Umwandlung von Oxäthylanilin (I) in Hydroindol (II) ist Gegenstand der Untersuchung. (B. **22**. 2081—2099. 23/9. [7/8.] Würzburg. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

I

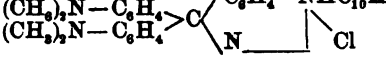
II 

M. Nathansohn u. **P. Müller**, *Über Derivate und Reaktionen des Tetramethyldiamidobenzophenons.* Die Vff. haben eine grofse Anzahl Derivate des Tetramethyldiamidobenzophenons untersucht (vgl. über die Base selbst und ihre Salze aufser H. III. 96 noch **87**. 483. 756. 1495. 951. 1138). *Dibenzoyldimethyldiamidobenzophenon*, $CO[C_6H_4N(CH_3).C_7H_5O)]_2$, aus der Base und Benzoylchlorid bei 190°, Blättchen aus A., F. 102°, wl. in k., ll. in h. A., wl. in h. Bzl., kl. in Ä. u. W.; *Tetramethyldiamidobenzophenonjodmethylat*, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2J]_2$, Blättchen aus A., F. 105°, wl. in h. A. u. k. W., ll. in h. W. u. h. A., wl. in Bzl., kl. in Ä., beim Erhitzen auf 150° wird die Base regeneriert; *Tetramethyldiamidobenzhydrol*, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.OH$, trikline Prismen, asymmetrisch, 1,1551 : 1 : 1,0209, α 80° 1′, β 95° 53½′, γ 94° 36½′, aus Ä. oder Bzl., F. 96°, ll. in h. A., Eisessig, Bzl. u. Ä.; $C_{17}H_{22}N_2O.HCl$, Nadeln aus A. durch Ä. u. PAe., sll. in A., wird durch W. zers., $(C_{17}H_{22}N_2O)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen, $C_{17}H_{22}N_2O.C_6H_3OH(NO_2)_2$, dunkelgrüne Krystalle aus A. durch PAe., ll. in h. A., wl. in Bzl., unl. in Ä., $CHOH[C_6H_4N(CH_3)_2J]$, Blättchen, F. 195°, wl. in k. A. u. k. W., leichter in h. A. u. h. W., kl. in Bzl. u. Ä.; *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, entsteht durch Destillieren mit Zn-Staub; *Tetramethyldiamidotetrabrombenzophenon*, $CO[C_6H_2Br_2N(CH_3)_2]_2$, Nadeln aus w. A., F. 172°, ll. in h. A., wl. in Bzl. u. A., ohne basische Eigenschaften; *Tetramethyldiamidonitrobenzophenon*, $CO<^{C_6H_3NO_2N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$, hellgelbe Nädelchen aus w. A., F. 144°. ll. in h. A. u. Bzl., wl. in k. A. u. Bzl. unl. in Ä.; *Tetramethyltriamidobenzophenon*, $CO<^{C_6H_3NH_2.N(CH_3)_2}_{C_6H_4.N(CH_3)_2}$, F. 82°, l. in sd. A. u. Bzl., wl. in k. A. und Bzl., kl. in Ä., Pikrat, $C_{23}H_{24}N_6O_8$, mkr. Blättchen aus h. A., ll. in h. A., kl. in Bzl. und Ä., $(C_{17}H_{21}N_2)_2H_2PtCl_6$, hellrot, ll. in w. A., wl. in Bzl., unl. in Ä. und W. Das Kondensationsprodukt aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin (DRP. 27 032) ist *Tetramethyltriamidotriphenylmethan*, $C_{23}H_{27}N_3(CH[C_6H_4N(CH_3)_2](C_6H_4NH_2)]$, Nadeln aus w. verd. A., F. 65°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W.; $C_{23}H_{27}N_3.2HCl$, gelbgrüner Nd., ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in Bzl.; $C_{23}H_{27}N_3.H_2PtCl_6$, eigelber Nd., wl. in A., unl. in W.; $C_{23}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3OH$, hellgrüner Nd., ll. in h. A., kl. in Bzl. u. Ä.; Benzoylverb., $C_{23}H_{26}N_3.COC_6H_5$, hellblaue Blättchen aus w. verd. A., F. 128°, ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä., unl. in W.; Jodmethylat, $CH(C_6H_4N[CH_3]_2J)_2$, Nädelchen aus w. A., F. 172°, ll. in A., h. W., kl. in Ä. u. Bzl., dasselbe ist mit dem Jodmethylat des p-Leukanilins, F. 183°, nicht identisch.

Ferner wurden zwei Sorten Victoriablau — B u. IV R — untersucht. *Victoriablau B* entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon mit α-Phenylnaphtylamin, $C_{33}H_{33}N_3Cl$, ll. in A. und W., wl. in Bzl., swl. in Ä.; seine Konstitutionsformel ist wahrscheinlich:

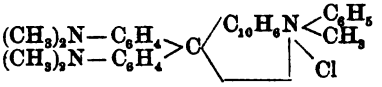


oder



Daraus gewonnene Farbbase $C_{33}H_{33}N_3O$, ziegelrot, F. 95°, ll. in A. und Bzl.,

$(C_{33}H_{31}N_3)_2PtCl_6$, violette Nädelchen, kl. in k. A., Ä., Bzl., wl. in h. A., $C_{33}H_{31}N_3$. $C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelblauer Nd., unl. in A.; Leukobase, $C_{33}H_{33}N_3[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH$. $C_{10}H_6.NH.C_6H_5$, P. 125°, wl. in k., ll. in h. A., ll. in Ä.; $C_{33}H_{33}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$, mattgrüne Blättchen, ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä.; $(C_{33}H_{33}N_3)_2H_2PtCl_4$, hellblauer Nd., ll. in h. A., wl. in Bzl. u. Ä. Der Farbstoff *Victoriablau IV R*, $C_{34}H_{34}N_3Cl$, ll. in h. W. u. A., weniger in Bzl., noch weniger in Ä., er entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon u. Methylphenyl-α-naphtylamin u. dürfte im Sinne der Formel:



konstituiert sein.

Daraus die Farbbase $C_{34}H_{35}N_3O$, ziegelrot, F. 77°, wenig lösl. in Bzl., ll. in A., $(C_{34}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$, violetter Nd., wl. l. in k., ll. in h. A., wl. in Bzl. u. Ä.; $C_{34}H_{33}N_3$. $C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelblaue Nadeln, ll. in sd. A., wl. in Ä. u. Bzl.; die Leukobase, $C_{34}H_{35}N_3$, hellblau, F. 87°, ll. in A. u. Ä., wl. in k. u. h. Bzl., $C_{34}H_{35}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$, grüner Nd., ll. in h. A. und Bzl., wl. in Ä.; $(C_{34}H_{35}N_3)_2H_2PtCl_4$, hellblauer Nd., wl. in A. u. Ä.

Mit beiden Farbstoffen wurden Spaltungsverss. ausgeführt, doch gelang es dadurch nicht, zu entscheiden, welche Formel (s. o.) dem Blau B zukommt. Blau B liefert mit konz. HCl bei 230—250° Dimethylanilin, Chlormethyl, Harz und das Keton $C_{23}H_{18}N_2O$, entweder $CO<^{C_{10}H_6.NHC_6H_5}_{C_6H_4.NH_2}$ oder $CO<^{C_6H_4.NHC_{10}H_7}_{C_6H_4NH_2}$, welches durch Säuren oder Alkalien nicht weiter zu spalten war. Blau IV R lieferte bei der Dest. sowohl für sich als mit Natronkalk oder Zinkstaub Dimethylanilin und Phenyl-α-naphtylamin. Keton, $C_{23}H_{18}N_2O$, F. 92°, kl. in A., Bzl., Ä., zl. in sd. Toluol und besonders in sd. Cumol, $C_{23}H_{18}N_2O.H_2PtCl_6$, gelbe Flocken, $C_{23}H_{18}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, brauner Nd. (B. **22**. 1875—1901. 23/9. [10/7.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Phomina, *Untersuchungen über einige Verbindungen der Euxanthongruppe.* Vf. hat α- und β-Phenylennaphtylenketonoxyd und Phenylentoluylenketonoxyd näher untersucht (H. III. 128. 106) und ihr Verhalten im allgemeinen mit dem des Diphenylenketonoxyds (H. III. 99. 100) übereinstimmend gefunden. Kali führt die Ketonoxyde in Dioxyketone der Formel $CO<^{CxOy.OH}_{Cx_1Hy_1.OH}$ über. Versuche, den Ketonsauerstoff durch H (mit HJ oder Zn-Staub) zu ersetzen, haben zu keinem genauen Ergebnis geführt, ebenso die Einw. von PCl_5 behufs Ersatzes des Sauerstoffs durch Cl. Oxydationsversuche sind noch zu vervollständigen.

β-Oxynaphtyloxyphenylketon, $CO<^{C_6H_4OH}_{C_{10}H_6OH}$, Krystalle aus A., F. 168—169°, unl. in W., l. in org. Lösungsmitteln, $C_{17}O_3H_{10}K_2$, mkr., schwefelgelbe Nädelchen, $C_{17}OH_{10}(OCH_3)_2$, kleine Blättchen aus A., F. 66—68°, sll. in org. Lösungsmitteln, $C_{17}OH_{10}(OC_2H_5)_2$, Blättchen aus A., F. 138—141°, l. in A. u. Bzn., daneben entsteht ein unreines Prod., vielleicht ein anhydrischer Ä., $C_{17}OH_{10}(OCOCH_3)_2$, Blättchen aus A., F. 107—108°, Hydrazon, $C_6H_5NH.N:C<^{C_6H_4OH}_{C_{10}H_6OH}$, bildet sich erst in alkoh. Lsg. nach 8—10 Stunden bei 150—170°, F. 198°, Oxim, $OHN:C<^{C_6H_4OH}_{C_{10}H_6OH}$, F. 187 bis 188°, l. in A. und Bzl.; *Oxy-α-naphtyloxyphenylketon*, F. 64—66°, ll. in Bzn. und A.; Diacetat, gelbliche Blättchen, F. 135—137°, Oxim, F. 195—196°, ll. in A. und Bzl., Oxytoluylenoxyphenylenketon, $CO<^{C_6H_4OH}_{C_6H_3(CH_3)OH}$, Öl, desgleichen die nicht analysierten Derivate. (AGen. [3.] **21**. 429—40. [Mai.].) WAGNER.

G. Ciamician und **C. Zatti**, *Über einige Derivate des Indols.* Das Indol wurde

dargestellt durch Destillation des Kalksalzes der α-Indolcarbonsäure (vgl. **88**. 1032) mit Kalk und zeigte alle für diesen Körper charakteristischen Rkk. Zu den bekannten fügen die Vff. noch folgende hinzu. Mit Isatin giebt Indol, in konz. Schwefelsäure gelöst, eine intensiv karminrote Färbung, welche nach einiger Zeit mifsfarbig wird. Alloxan bewirkt unter denselben Umständen eine ebenfalls nur kurz andauernde smaragdgrüne Färbung. Benzil giebt mit Indol in schwefelsaurer Lsg. beim Erwärmen eine gelbbraune Färbung. Indol wird leichter als seine Homologen durch Einw. von Mineralsäuren verharzt.

Vor einiger Zeit (**89**. I. 538. 675) hat ZATTI ein β-Acetylindol und ein β-n-Diacetylindol aus α-Indolcarbonsäure erhalten, welche mit den von BAEYER aus dem Indol durch Einw. von Essigsäureanhydrid gewonnenen Verbb. verwandt schienen, obwohl die F. keine Übereinstimmung zeigten. Vf. haben die beiden BAEYER'schen Verbb. aus ihrem Indol und Essigsäureanhydrid dargestellt und ihre Identität mit dem β-Acetyl- und Diacetylindol konstatiert. Das Indol, wie die α-Indolcarbonsäure, gehen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid fast ausschliefslich in β-n-Diacetylindol und nur zum geringen Teil in β-Acetylindol über.

Durch die Unterss. FISCHER's und seiner Schüler ist bekannt geworden, dafs bei der Methylierung der Indole sich zumeist tertiäre Hydrochinoline bilden, indem die Methylengruppe eines Mol. Jodmethyl in den Indolring eintritt und dann in der Regel der Iminwasserstoff der entstandenen Base durch Einw. eines zweiten Mol. Jodmethyl durch Methyl ersetzt wird. Auf die Homologen des Indols kommen somit bei diesen Rkk. auf je 1 Mol. nur 2 Mol. Jodmethyl zur Einw., und ein Ersatz der Methinwasserstoffe des Pyrrolkerns durch Methyl findet nicht statt. Diese Rkk. sind deshalb mit dem Verhalten des Pyrrols und des n-Methylpyrrols gegen Jodmethyl nicht vollständig vergleichbar, weil diese letzteren bekanntlich dabei in ein tetramethyliertes, bezw. pentamethyliertes Dihydropyridin verwandelt werden.

Es schien deshalb wichtig, zu prüfen, ob das Indol bei der Methylierung, wie seine höheren Homologen reagieren, oder ob es ein dem Pyrrol entsprechendes Verhalten zeigen werde. Die Verss. der Vff. haben die Frage im letzteren Sinne beantwortet, da das Indol bei der Einw. von Jodmethyl dieselbe Base liefert wie das Methylketol, nämlich das von FISCHER schon beschriebene Dimethyldihydrochinolin, $C_{11}H_{13}N$. Vff. stellen die Identität beider Basen aus Indol und Methylketol durch ausführliche Unters. der Rk. und Eigenschaften fest. (B. **22**. 1976—82. 23/9.) SACHSSE.

Martin Freund und **Siegbert Lachmann**, *Zur Kenntnis des Hydrastins* (vgl. **89**. II. 574). *Hydrastin* geht durch HNO_3 in Opiansäure und Hydrastinin über (**89**. I. 433), aus letzterem entsteht durch Oxydation mit $KMnO_4$. *Oxyhydrastinin* und daraus *Hydrastininsäure*. Diese Verb. hat nicht die Formel $C_{11}H_{11}NO_5$ (**89**. I. 845), sondern $C_{11}H_9NO_5$, auch sie kann weiter oxydiert werden, durch HNO_3 oder CrO_3 entsteht eine Verb. $C_{10}H_7NO_4$, die durch Alkali in *Hydrastsäure*, $C_9H_6O_3$ und Methylamin gespalten wird. Ein saures Zwischenprod. hat die Formel $C_{10}H_{11}NO_6$, F. 224°. Hydrastsäure endlich wird durch rauch. HNO_3 in *Dinitrobrenzkatechinmethylenäther* übergeführt. Da dieser auch aus Piperonylsäure in gleicher Weise entsteht (H. II. 1113), so glauben Vff., das Hydrastsäure carboxylierte Piperonylsäure, $C_6H_3(COOH)<^{O}_{O}>CH_2$, sei. Da nun Piperonylsäure, $C_6H_3(COOH)_4<^{O^1}_{O^3}>CH_2$, ist und Hydrastsäure leicht ein Anhydrid liefert, so mufs Hydrastsäure, $C_6H_3(COOH)_2{}^{4.5}<^{O^1}_{O^3}>CH_2$ oder $C_6H_2(COOH)_2{}^{4.3}<^{O^1}_{O^3}>CH_2$, sein. Für die Verb. $C_{10}H_7NO_4$ ergiebt sich hieraus die Formel $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO}_{CO}>NCH_3$ (*Methylimid der Hydrastsäure*), das Zwischenprod. $C_{10}H_{11}NO_6$ ist das *saure Methylaminsalz der Hydrastsäure*. Für Hydrastininsäure sind drei Formeln möglich:

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{COOH}_{CO.CO.NH.CH_3}$$

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<\begin{matrix}C(OH).COOH\\ >NCH_3\\ CO\end{matrix}$$

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO.NH.CH_3}_{CO.COOH,}$$

die Vff. bevorzugen die letzte. Für Oxyhydrastininin ergiebt sich die Formel $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO-NCH_3}_{CH_2-CH_2}$ (siehe nächstes Referat), endlich für Hydrastinin, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CHO}_{CH_2CH_2N_4CH_3}$. Dasselbe erscheint also als Piperonal indem ein zum Aldehydrest in o-Stelle befindliches H-Atom durch $CH_2.CH_2.NHCH_3$ ersetzt ist. (B. **23**. 2322—28. 23/9. Berlin. Chem. Abt. d. pharmakol. Instituts.) WAGNER.

Martin Freund, *Zur Kenntnis des Hydrastins* (VII). Die Ähnlichkeit zwischen *Cotarnin* (I) und *Hydrastinin* (II) zeigt sich in den von ROSER **89**. I. 132 (II) und dem Vf. (vor. Ref.) auf verschiedenem Wege ermittelten Konstitutionsformeln:

I. $C_9H_9O_3<^{CHO}_{CH_2.CH_2.NHCH_3}$. II. $C_7H_4O_2<^{CHO}_{CH_2.CH_2.NHCH_3}$.

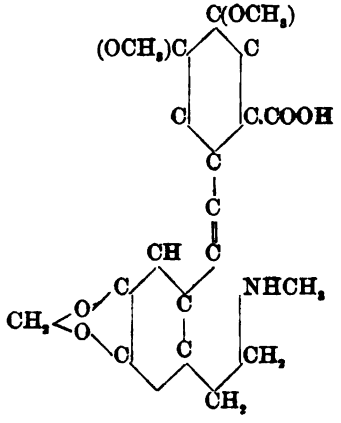
Zu weiterer Bestätigung der Hydrastininformel hat Verf. den von ROSER beim Cotarnin eingeschlagenen Versuchsweg auch beim Hydrastinin verfolgt und ist zu gleichem Ergebnis gelangt. Jodmethyl bildet das Ammoniumjodid, $C_9H_8O_2<^{CHO}_{N(CH_3)_3J}$, welches durch Alkali nach:

$$C_9H_8O_2<^{CHO}_{N(CH_3)_3J} + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_9H_7O_2.CHO$$

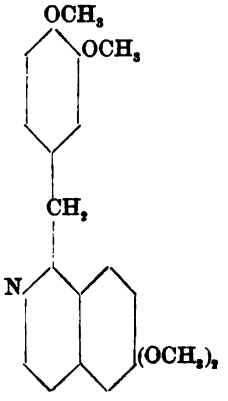
gespalten wird. Für die Verb. $C_9H_7O_2.CHO$ wird der Name *Hydrastal* vorgeschlagen; sie entspricht dem Cotarnon und geht durch Oxydation mit $KMnO_4$ in die der Cotarnsäure entsprechende Hydrastsäure über. Es mufs also das Hydrastal noch eine Seitenkette C_1H_2 enthalten, ist also $C_7H_4O_2<^{CHO}_{CH:CH_2}$ und das Hydrastinin $C_7H_4O_2<^{CHO}_{CH_2.CH_2.NHCH_3}$. *Cotarnin* erscheint als ein Methoxyderivat des Hydrastinins. — In methylalkoholischer Lsg. verläuft übrigens die Einw. von JCH_3 auf Hydrastinin anders. Statt Trimethylhydrastylammoniumjodid bildet sich (übrigens analog beim Cotarnin, wie ROSER an Vf. mitgeteilt hat) eine isomere Verb., $C_{12}H_{18}NO_3J$, F. 230°, die *Hydrastininmethinmethyljodid* genannt wird. Ihre Konstitution ist vielleicht $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<\begin{matrix}CH.OCH_3\\ \diagdown\\ CH_2.CH_2N(CH_3)_3J\end{matrix}$. Es ist also Umwandlung der Aldehydgruppe in methylierte Hydroxylgruppe und Ringbildung angenommen und die neue Substanz erscheint als *Isochinolinderivat*. — Hydrastinin- u. Cotarninsalze enthalten 1 Mol. W. weniger als die Basen, ROSER (**89**. I. 132) hat deshalb Ringschliefsung und Bildung von Isochinolinderivaten angenommen, ähnliches haben auch WOHL und MARKWALD bei den vom Amidoacetat sich ableitenden Harnstoffen beobachtet.

Hydrastin selbst liefs sich nach allem gesagten und da es in Opiansäure und Hydrastinin gespalten wird aber des letzteren Aldehydgruppe nicht mehr enthält nach Formel I betrachten, tritt also, ebenso wie Narkotin, in nahe Beziehung zum [illegible]ches GOLDSCHMIDT (**88**. 1366) Formel II bewies:

I



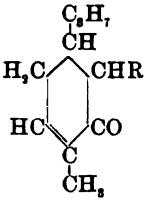
II



Trimethylhydrastylammoniumjodid, $C_9H_8O_2{<}^{CHO}_{N(CH_3)_3J}$, Nadeln, F. 267°, hiernach ist die frühere Angabe (**87**. 274) zu berichtigen, $C_9H_8O_2{<}^{CHO}_{N(CH_3)Cl}$, F. 212 bis 213°, Oxim, $C_9H_8O_2{<}^{CH:NOH}_{N(CH_3)_3J}$, gelbliche Nadeln, *Hydrastal*, $C_9H_7O_2.CHO$, rhombische Tafeln aus A., F. 78—79°, ll. in A., Ä., Chlf., Hydrazon, $C_9H_7O_2.CH:N.NHC_6H_5$. (B. **22**. 2329—39. 23/9. [15/8.] Berlin. Chem. Abtlg. des pharmakol. Instituts.) WAGNER.

F. Giesel, *Über das natürliche Vorkommen von Cinnamylcocain in den Cocablättern.* Vf. hat das in den Cocoblättern vermutete Cinnamylcocain (LIEBERMANN, **89**. I. 105, vgl. auch FRANKFELD, **89**. I. 221) aus den Rohbasen isoliert. Die Eigenschaften der synthetisch dargestellten Verb. stimmen mit denen des natürlichen Cinnamylcocains überein. Besondere Unterschiede vom Cocain sind neben höherem F. (121°) die Zersetzbarkeit mit $KMnO_4$ unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung mit HCl in Ecgonin und Zimmtsäure erfolgt quantit. Dieses zweite krystallisierbare Alkaloid kann leicht dem käuflichen Cocain anhaften; die vom Vf. zur Prüfung von Handelscocain angegebene Kaliumpermanganat-Probe (**89**. I. 105) gestattet, dies leicht und sicher nachzuweisen. Die amorphen Isatropylcocaine entziehen sich allerdings dieser Probe, doch dürfte deren Vorkommen in einem gut krystall. Präparat kaum zu befürchten sein. (PZtg. **34**. 516. 24/8. Chininfabrik Braunschweig.) PROSKAUER.

P. Cazeneuve, *Über einen neuen Monobromcampher.* Die Bildung eines Monochlorderivats, welches mit dem normalen Monochlorcampher isomer ist, durch Einw. von unterchloriger Säure (**89**. II. 502), läfst etwas Ähnliches mittels unterbromiger Säure erwarten. Campher verflüssigt sich mit derselben rasch und nimmt eine gelbrote Färbung an. Nach der Reinigung des Prod. hat man weifse, bei 144—145° schmelzende Krystalle, während der gewöhnliche Monobromcampher bei 76° schm. Dieselben sind unl. in W., ll. in A., Benzol, Ä. und Chlf., die Lagg. sind rechtsdrehend $[\alpha]_D = +40°$ in alkoh., 5,5%ige Lag., also dieselbe Drehung wie der Monochlorcampher durch unterchlorige Säure, mit welchem er sich auch sonst allen Reagenzien gegenüber gleich verhält. Wie in dem Monochlorcampher, mufs das Br für H in ein CH_2 des Kernes eingetreten sein.



Man kennt also jetzt zwei Monochlor- und zwei Monobromderivate des Camphers. Eine Gruppe ist ortho mit bezug auf CO. Dieselbe wird gebildet durch direkte Einw. von Cl oder Br auf alkoh. Lsg., oder durch Zers. der Bromcarbon- und Chlorcarboncampher. Geht man von dem KEKULÉ'schen Schema aus, so hat man die nebenstehende Formel, in welcher durch R das halogene Element bezeichnet wird. Die Substitutionsprodd. durch unterchlorige Säure würden para sein, obwohl diese Konstitution weniger genau bewiesen ist. In dieser Hypothese ist die Formel von KEKULÉ enthalten, welche nur zwei CH_2 annimmt. (Cr. **109**. 439—41. [9/9.].) SACHSSE.

Hugo Schrötter, *Über Äther der Eiweifskörper.* Trotz zahlreicher Bemühungen ist die Herstellung reiner und gut charakterisierter Eiweifskörper noch nicht gelungen. Vf. glaubt, dafs ihm diese Aufgabe durch Darstellung eines in A. l., asche- und schwefelfreien Benzoësäureäthers der Albumosen gelungen ist. Das aus dem Pepton von WITTE dargestellte Albumosengemenge wurde in 10%ige Natronlauge gel. und mit Benzoylchlorid geschüttelt, wobei sich ein weifser Körper abscheidet. Derselbe wird nach dem Waschen mit W. mit wenig A. behandelt, wodurch noch nicht weiter untersuchte schwefelhaltige Körper in Lsg. gehen. Nach dieser Reinigung wird das Prod. nochmals mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt. Das endlich erhaltene weifse Pulver wird mit 60%gem A. so lange ausgekocht, als noch etwas in Lsg. geht, beim Erkalten des alkoh. Filtrats scheidet sich ein weifser Körper (A) mikrokrystallinisch ab. Derselbe ist S-frei, unl. in W., wl. in absolutem A. und zeigt deutlich die Biuretrk. Zus. C 59,75, H 5,9, N 11,85. Durch Verseifung wurden 51,3% Benzoyl erhalten. Aus der Mutterlauge von A scheidet sich im Vakuum ein gelber, in W. unl., in warmem, starkem A. ll., ebenfalls S-freier Körper (B) ab. Dessen Zus. C 54,9, H 5,5, N 11,19 mit 45,5% Benzoyl war. Aus den äther-alkoh. Mutterlaugen von (B) (B wurde behufs Reinigung in A. gel. und mit viel Ä. gefällt) scheidet sich beim Einengen ein sirupöser Rückstand ab, in welchem sich nach längerem Stehen ein Brei feiner Nadeln bildet. Dieselben werden durch Umkrystallisieren aus starkem A. gereinigt. Der erhaltene krystallinische Körper (C) ist rein weifs, unl. in W., Alkalicarbonaten und kalter Lauge, ll. in A. Zus. im luftrockenen Zustande C 61,6, H 4,25, N 10,87; 61,0% abspaltbares Benzoyl. Die Substanz ist vollkommen S-frei, giebt aber die Biuretrk. nur sehr schwach. Als vorläufiges Resultat hebt Vf. hervor, dafs die isolierten Ester jedenfalls wahre Eiweifskörper sein müssen, da sie die Biuretrk. geben, aber auch vollkommen S-frei sind. Vf. behält sich die weitere Unters. dieser Körper vor. (B. **22**. 1950—54. 23/9.) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern.* In eingehender Weise behandelt Vf. die Pharmacie bei den Griechen, und zwar verbreitet sich Vf.: a) Über Griechenland und seine Bewohner im allgemeinen. b) Über die *Homerische Periode*, deren Medizin sich fast ausschliefslich als Chirurgie charakterisiert (Heilkräuter und Wurzeln aus HOMER's Iliade und Odyssee). c) Über die *Asklepiadeen*, Heiligtümer des Gottes oder Halbgottes Äskulap. d) Über die Vernachlässigung der Chemie bei den Griechen, welche eine Folge der den Hellenen eigentümlichen Geistesrichtung war, die sich mehr den abstrakten Wissenschaften hinneigte, und der jede praktische Thätigkeit zuwider war. e) Über die *Rhizotomen* und *Pharmakopolen* und über die *Georgiker*. Die beiden ersten befafsten sich mit dem Ausgraben und Einsammeln von Wurzeln und Kräutern, die *Georgiker* oder *Geogoniker* beschäftigten sich dagegen mit dem Studium des Wachstums und Gedeihens bereits bekannter Pflanzen in eigens dazu angelegten Gärten. (Die damals gebräuchlichen Heilkräuter.) f) Über die

Naturphilosophen, welche das Wesen und die Erscheinungen der Natur nur mit dem Auge des Geistes betrachteten und ihre Genugthuung einzig in der Forschung suchten, ohne jede praktische Nutzanwendung. (THALES aus MILET, ANAXIMANDER, ANAXIMENES u. a., deren Anschauungen über die Entstehung und Erhaltung des Weltalls.) g) Über *Pythagoras*, durch den zuerst die Arzeneikunde von der Gottesverehrung getrennt und der Gesetzgebung unterstellt wurde. Sein Leben und seine Schule. h) Über *Plato* und seine kosmologische Ansicht. i) Über *Aristoteles*, den grofsen Schüler PLATO's, sein Leben, seine Weltanschauung, seine Ansichten über die Pflanzen und Mineralien und deren Entstehung. (Ar. [3.] **27**. 678—707. 15/8. Goslar am Harz.) WACHTER.

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern*. Vf. behandelt in Verfolg seiner früheren Mitteilung (s. o.) das Leben und die Lehren von THEOPHRAST, dem Schüler des ARISTOTELES und dem bedeutendsten und letzten derer, die im Altertume die Botanik rein wissenschaftlich betrieben; nach ihm ist dieselbe nur noch im Dienste der Arzneimittellehre. Es folgt ein Bericht über die dem HIPPOKRATES mit Recht oder irrtümlich zugeschriebenen Schriften. Das Hauptverdienst des HIPPOKRATES war, dafs er die Medizin von den Fesseln der philosophischen Spekulation befreit hat und dieselbe andererseits aus dem Dunkel und Geheimnis der Asklepiadeen hervorgezogen hat. (Ar. [3.] **27**. 733—52. 1/1. Goslar am Harz.) BODLÄNDER.

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern*. Vf. giebt in Fortführung seiner früheren Mitteilung (siehe oben) eine Aufzählung der bei HIPPOKRATES und seinen Schülern üblichen Medikamente aus dem Tier-, Pflanzen- und Mineralreich (Ar. [3.] **27**. 773—98. Goslar am Harz.) BODLÄNDER.

K. Tamba, *Über die Löslichkeit einiger Alkaloide und deren Salze in chemisch reinem absoluten Äther*. Es löst sich:

	in 15 g absol. Ä. in 24 Stdn. bei 17° I.		in 15 g sd. Ä. (5 Minuten) II.		Ätherdampf (in einem dem SOXHLET'schen ähnl. Apparate) 40 Minuten III.	
	g	%	g	%	g	%
Strychnin	0,00348	= 0,0232	0,0085	= 0,057	0,061	= 0,305
Morphin	0,0035	= 0,0250	0,0085	= 0,057	0,026	= 0,130
Brucin	0,0755	= 0,5033	0,072	= 0,480	0,453	= 0,765
Atropinsulfat	0,0010	= 0,0070	0,002	= 0,013	0,013	= 0,065
Strychninnitrat	0,0002	= 0,0013	0,002	= 0,0133	0,011	= 0,055
Morphinsulfat	0,0005	= 0,033	0,001	= 0,007	0,0155	= 0,075
Narkotin	0,058	= 0,387	0,102	= 0,680	0,254	= 2,545
Narceïn	0,0005	= 0,0033				
Thebaïn	0,0785	= 0,5233				
Veratrin	0,2290	= 1,527				
Colchicin	0,0765	= 0,510				

In der I. und II. Reihe wurden 0,25 g, in III. 1 g Alkaloid verwendet. Man sieht, dafs von einer absoluten Unl. der Alkaloidsalze in Ä. keine Rede sein kann, und dafs die Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide in Ä. abhängig von der Art und Weise der Einwirkung des Ä. sind. (Mitt. pharm. Inst. Erlangen. II. Hft. 283—85.) PROSKAUER.

Arm. Gautier und **L. Mourgues**, *Die Alkaloide des Leberthrans*. (BPar. [3.] **2**. 213—38. 20/8. — C. **88**. 1163. 1164. 1574. 1575.) SACHSSE.

A. Schneider, *Zur Creolinfrage*. Die sog. 100%ige Carbolsäure ist frisch bezogen eine stark lichtbrechende, farblose oder einen gelben Schein besitzende Fl., frei von Pyridingeruch, in W. so gut wie unl. Als Lösungsmittel für 100%ige rohe Carbolsäure ist Seife zu empfehlen. Man setzt zu schmelzender Schmierseife das

gleiche Gewicht 100%iger Carbolsäure hinzu, rührt um und erhält so eine dickflüssige, braungelbe, klare Mischung, die sich mit W. in jedem Verhältnisse l., ohne daſs milchige Ausscheidung eintritt. Diese Lsg. benetzt die zu desinfizierenden Gegenstände sehr gut. Die geringeren Carbolsäuresorten halten sich zwar auch in der Seife aufgel., scheiden aber beim Wasserzusatz KW-stoffe und Pyridinbasen ab und gehen unter den Bezeichnungen Creolin, JEYÉ'S Desinfektant, JEYÉ'S Cresyl, LITTLE'S Soluble Phenyl etc. Einige dieser Präparate scheinen auch so hergestellt zu sein, daſs die Kresole durch H_2SO_4 l. gemacht worden sind. Es wird Sache des Bakteriologen sein, nachzusehen, ob auch die KW-stoffe des Creolins antiseptische Wirkungen besitzen, anderenfalls müssen dieselben aus dem Creolin verschwinden. Man wird sich creolinartige Mischungen, wie oben angegeben, und wie sie HENLE (**89**. II. 102) empfiehlt, billiger als das Creolin ist, herstellen können. (PCH. **30**. 499—501. 22/8. Dresden.) PROSKAUER.

Nienhaus, *Über Glykoside enthaltende Droguen.* Die Condurangorinde giebt nach Benetzung mit W. eine saure Rk., welche auf die Spaltung eines Glykosides schlieſsen läſst. Das aus der Cort. Condurango isolierte Glykosid zeigte die gröſste Ähnlichkeit mit dem Vincetoxin. Wie Condurango verhalten sich auch die ebenfalls Condurango gen. Stipites Huasco. Zwischen den Inhaltsstoffen der Rinde von Gonolobus Condur., einer Asclepiadee, und der Mikania Huasco scheinen ebenfalls gewisse Analogieen bezüglich der darin vorkommenden Harzarten zu existieren. Es wurden nun Versuche darüber angestellt, wie rasch sich die Spaltung des Glykosides mit W. vollziehe, und diese auch noch auf Digitalis, Strophantus und Sizygium ausgedehnt. Die Dauer der Einw. wurde genau gemessen und eine Kontrolle dadurch erzielt, daſs die Rk. notiert und event. die Säure durch eine Lsg. von kryst. Soda 5 : 100, die Glykose durch FEHLING'sche Lsg. festgestellt, und wenn angänglich, eine Ausfällung durch Tanninlösung (5 : 100) vorgenommen wurde.

Es resultierten bei Cort. Condurango (1 : 10) nach 15 Min. Infusion saure Rk.; 1,78% Glykose.
" " " 30 " " " " " 3,56 " "
" " " 55 " " " " " 4,03 " "
Stip. Huasco (1 : 10) 15 " " " " 2,27 " "
" " " 30 " " " " 3,12 " "
" " " 55 " " " " 3,12 " "

			ccm Sodalsg.	ccm Tannin	% Glykose
Bei Digitalis nach	5 Min.	Infusion erfordern 100 ccm	8,8	5,33	5,266
(1 : 10)	10 "	" " 100 ccm	9,8	7,00	5,163
	30 "	" " 100 ccm	8,6	7,90	5,676
	25 "	Kochen " 100 ccm	9,4	11,26	6,96
	10 "	Inf. mit H_2SO_4 " 100 ccm	—	10,30	5,40
Bei Strophantus nach	5 Minuten	Infusion neutrales Rk.			0
(1 : 10)	5 "	" + HCl			Spur
	5 "	" + Na_2CO_3			0
	30 "	Kochen mit HCl			5,64
	30 "	Kochen mit Soda			0
Bei Semen Sizygii nach	5 Minuten	Infusion Rk. sauer			6,25
(1 : 10)	15 "	" + H_2SO_4			5,65
	15 "	" + Oxalsäure			8,19.

Das Filtrat von Strophantus trübt sich beim Abkühlen; die Trübung ist l. in Säuren; Alkalien l. mit schön rotgelber Farbe. Alle Lagg. schäumen. Das Strophantin verhält sich ähnlich wie Digitalin, welches erstere gegen H_2SO_4 sehr, gegen HCl gar nicht widerstandsfähig sich erwies. Es wären wohl therapeutische Versuche angezeigt, ob man nicht Strophantus am besten nach einer Bearbeitung der Drogue mit HCl

verabreichen könnte. In einem Digitalisdekokt und in einem HCl-Auszuge von Strophantus würden dem Kranken die Glykoside in aufgeschlossenem Zustande geboten, während bei der Verabreichung von Digitalis in Pulvern und von alkoh. Strophantustinktur die Spaltung der Glykoside erst durch die Magenthätigkeit herbeigeführt werden muſs. (Corresp. Schweiz. Ärzte 1889. 464; PCH. **30**. 503—4. 22/8. [16/5.*] Basel Med. Ges.) PROSKAUER.

Unger, *Zur Prüfung von Flor. Chrysanthem. cinerariaefolii.* Die Blüten von Chrysanthemum leucanthemum dienen als Verfälschungsmittel für *Insektenpulver*; die ganzen Blüten enthalten 8,03% schwach manganhaltige Asche, das Pulver 10,106 bis 10,15%, oder auf wasserfreie Substanz bezogen 11,38%. Das echte Insektenpulver von Chrys. cinerariaefolii enthält 6,944% Asche. (PZtg. **34**. 552.) BODLÄNDER.

J. D. Riedel, *Eine neue Methode der Phenacetinfabrikation.* Bei dem Verfahren geht man von dem p-Amidophenetol, $C_6H_4.OC_2H_5.NH_2$, aus. Dasselbe wird durch Behandlung mit HCl und Natriumnitrit in das p-Äthoxydiazobenzolchlorid, $C_6H_4.OC_2H_5.N:NCl$, übergeführt, welches in einer durch Natriumcarbonat alkalischen Lsg. mit Phenol zur Überführung in das Di-p-monoäthyldioxyazobenzol überführt nach der Gleichung:

$$C_6H_4.OC_2H_5.N.NCl + C_6H_5OH + Na_2CO_3 = C_6H_4.OC_2H_5.N:N.C_6H_4OH + NaCl + NaHCO_3.$$

Letzteren Körper reinigt man durch Lösen in Natron, Filtrieren und Fällen des Filtrates mit einer verd. Säure; sodann erhitzt man ihn mit einer alkoh. Lsg. von Ätznatron und Bromäthyl unter Druck auf 150°. Es entsteht durch Eintritt einer zweiten Äthoxylgruppe das Di-p-diäthoxyazobenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_4.OC_2H_5.N:N.C_6H_5OH + C_2H_5Br + NaOH = C_6H_4.OC_2H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_5 + NaBr + H_2O.$$

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure löst man die doppelte Bindung zwischen den Stickstoffatomen, und es entstehen zwei Mol. p-Amidophenetol:

$$C_6H_4.OC_2H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_5 + 2H_2 = 2C_6H_4.OC_2H_5.NH_2.$$

Man hat also aus einem Mol. p-Amidophenetol ein zweites gewonnen, ohne daſs mehr Phenol, als der Theorie entspricht, verbraucht würde, während bei der früheren Darstellungsweise des Phenacetins man vom p-Nitrophenol ausging, von welchem bei Nitrierung von Phenol aber nur eine Ausbeute von 35% erreicht wurde. Das p-Amidophenetol wird, soweit es nicht zur Darst. neuer Mengen desselben Körpers dient, durch Erhitzen mit Eisessig am Rückfluſskühler in Phenacetin übergeführt. (DRP. vom 28/12. 1888; PZtg. **34**. 561—62.) BODLÄNDER.

L. Reuter, *Morphinhydrochlorid und Bittermandelwasser.* Die Versuche ergaben, daſs das Licht als wichtiger Faktor bei der Bildung der Ausscheidungen von Morphinhydrochlorid im Bittermandelwasser anzusehen sei. Die Alkalinität des Glases kann nicht als Fällungsagens wirken, da Lagg. des genannten Salzes im dest. W., auch direktem Sonnenlicht ausgesetzt, keinerlei Absätze zeigten und nur schwach gelblich geworden waren durch Bildung kleiner Mengen von Morphetin, welches, wie MARCHAND gezeigt hat, in W. l., durch Bleiacetat nicht gefällt und durch Alkalien gefärbt wird. Dagegen waren in Lagg. von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser nach kurzer Einw. des Sonnenlichtes Abscheidungen vorhanden, in weiſsen reichlicher als in dunklen, braunen Gläsern. Vf. suchte ferner noch zu ergründen, welcher Bestandteil des Bittermandelwassers bei den beobachteten Ausscheidungen zunächst in Mitleidenschaft gezogen werde, und studierte in einer Reihe von Versuchen die Einw. der freien Blausäure, von Benzaldehyd, Benzaldehydcyanhydrin und Mischungen dieser Körper auf Lagg. von Morphin. Er gelangte zu folgenden Schlüssen: 1. Die Morphinhydrochlorid-Mol. sind in so feiner Verteilung in Lag.,

gleichwie die in derselben Lsg. befindlichen Benzaldehydcyanhydrin-Mol., daſs es nur einer geringen molekularveränderten Einw. auf letztere bedarf, um auch die benachbarten Morphinmoleküle zu verändern. 2. Blausäure ist nicht direkt als Faktor bei dieser Einw. anzusehen, vielmehr spielt 3. Benzaldehyd bei der Abscheidung des Morphinhydrochlorids in Form reinen Morphins und Umsetzung des letzteren in Oxydimorphin und Morphetin unter Einw. von Licht und Zeit eine wichtige Rolle. 4. Blausäure, wie Benzaldehyd in Form von Benzaldehydcyanhydrin, sind als Zersetzungsfaktoren von Morphinlsgg. zu betrachten, erstere indirekt, letzteres direkt. 5. Alle Prozesse gehen im Sonnenlichte schneller und intensiver vor sich; in gleicher Weise vollziehen sich dieselben aber bei gröſserem Zeitaufwande auch im Dunkeln. (Fortschritt 1889. 279. PCH. **30**. 514—15. 29/8.) PROSKAUER.

A. Ganswindt, *Unsere Verbandstoffe vom textil-chemischen Standpunkte aus betrachtet.* Der Ersatz der Leinenfaser durch die Baumwollfaser ist als ein Fortschritt in der Verbandstechnik nicht zu betrachten. Die Zellulose vermag mit Metallsalzen chemische Verbb. einzugehen, in denen die Metallnatur vollständig verschwindet. Über Natur, Eigenschaften etc. dieser Verbb. fehlt noch jeder Anhalt, nur so viel ist bekannt, daſs die physik. Struktur der Cellulose durch eine derartige Verb. nicht verändert wird. Man muſs also die Baumwollzellulose keineswegs als indifferenten Stoff ansehen. Geht aber ein Metallsalz für den analyt. Nachweis verloren, so wird es auch für die antiseptische oder medikamentöse Wirkung als verloren zu betrachten sein, und hieraus folgt, daſs die Baumwollwatte als Substrat für Metallsalze in der Verbandstofftechnik nicht zu empfehlen ist. Vf. empfiehlt die Wiedereinführung der Leinenfaser. (PCH. **30**. 521—24. 5/9.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Alexander Müller, *Seeschlamm und seine Absorptionsfähigkeit für Kalk und Kali.* Die Moore von Stensjöholm in Smaaland, Südschweden, bestehen teils aus Hochmooren, teils aus Grünlandsmooren, welche letzteren meistens als trocken gelegter Seeboden anzusprechen sind. Der gegenwärtige Seeboden ist fast durchaus mit einem feinen, fast schwarzen Schlamme bedeckt, der einen hohen Gehalt an Kieselinfusorien enthält. Dieser Seeschlamm enthält sehr beträchtliche Mengen N (0,737% der lufttrockenen Substanz). Vf. macht ferner noch Angaben über die Mineralbestandteile. Da die Kieselsäure der Kieselguhr hydratisch ist, so lag der Gedanke nahe, die Absorptionsfähigkeit des Seeschlammes für Kalk, resp. für Kali zu prüfen, wobei sehr beträchtliche Absorptionen gefunden wurden, weshalb sich die Düngung mit Kieselguhr auf allen Böden geringer Absorptionsfähigkeit empfiehlt. (LVSt. **36**. 257—63. 5/9.) SACHSSE.

Th. Schlösing, *Über die Beziehungen des atmosphärischen Stickstoffes zum Ackerboden.* Vf. antwortet ziemlich bestimmt auf die letzte Veröffentlichung von BERTHELOT über diesen Gegenstand (**89**. II. 563). Letzterer hat bemängelt, daſs SCHLÖSING seine Erde in zu $^1/_3$ gefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt habe, die nur eine Stunde in der Woche entstöpselt wurden. SCHLÖSING weist nun nach, daſs er dieses Verfahren einer BERTHELOT'schen Versuchsreihe entnommen, die dieser selbst als fundamentale bezeichnet habe. BERTHELOT behauptet, daſs in diesen meist geschlossenen Flaschen SCHLÖSING's der Sauerstoff verschwunden und deshalb die fixierenden Mikroben zu Grunde gegangen sein müssen. SCHLÖSING entgegnet, daſs auf Grund seiner Erfahrungen von einer Erschöpfung an O keine Rede gewesen sein kann. Der Wassergehalt, auf welchen BERTHELOT Gewicht legt, war bei den SCHLÖSING'schen Verss. innerhalb der von BERTHELOT selbst gezogenen Grenzen vorhanden. Indes hat das W. auf verschiedene Bodenarten je nach ihrer Natur (ob sandig oder thonig)

einen ganz verschiedenen Effekt, und dieselbe Wassermenge macht den einen Boden feuchter, den anderen weniger feucht. Nach BERTHELOT hat SCHLÖSING seine Verss. in ungünstiger Jahreszeit begonnen. SCHLÖSING erwidert, dafs BERTHELOT manche seiner Verss. noch später im Jahre angefangen habe, und fragt, warum die fixierenden Mikroben nicht wenigstens die in die Versuchszeit fallenden günstigen Monate zu ihrer Thätigkeit benutzt haben. Der fernere Einwand BERTHELOT's, dafs die Leguminosenböden, welche SCHLÖSING benutzt, ungeeignet seien, weil sie eben durch die Thätigkeit der Mikroben bereits mit N gesättigt sind, ist nach SCHLÖSING ebenso neu als gesucht. Übrigens war der N-Gehalt der von SCHLÖSING angewandten Böden ebenfalls noch innerhalb der Grenzen, bei welchen nach BERTHELOT's Angaben noch Fixierung möglich ist. Zum Schlusse bemerkt SCHLÖSING, dafs seine Verss. sich lediglich auf unbestandenen Boden beziehen, dafs also die Berufung BERTHELOT's auf die Verss. von HELLRIEGEL und WILFARTH, DEHÉRAIN etc. für die vorliegende Frage belanglos ist. (Cr. **109**. 345—49. [26/8*.].) SACHSSE.

Berthelot, *Über die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffes.* Vf. erörtert die Verdienste, die er um die Förderung dieser Frage sich erworben zu haben glaubt. Nachdem man lange Zeit dem atmosphärischen N überhaupt jede Bedeutung für die Vegetation und Agrikultur abgesprochen, mufs diese Theorie jetzt verlassen werden, aufser vielleicht von SCHLÖSING. Diese Änderung ist die Folge der Arbeiten des Vf's., welche andere Forscher anregten, und teils zur Bestätigung der allgemeinen Resultate des Vf's., teils zu originellen Entdeckungen führten. (Cr. **109**. 417 bis 419. [9/9.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Über die Bildung von Ammoniak und flüchtigen Stickstoffverbindungen auf Kosten der Ackererde und der Pflanzen.* Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die in einer begrenzten Atmosphäre wachsenden Pflanzen öfters zu Grunde gehen, selbst wenn diese hinreichend reich an O und an CO_2 bleibt. Diese Thatsache findet ihr Analogon in der Erscheinung, dafs auch Menschen und Tiere in einer beschränkten Atmosphäre trotz genügendem O und mangelnder CO_2 Schaden leiden. In letzterem Falle findet nach BROWN-SÉQUARD und d'ARSONVAL eine Art von Selbstvergiftung durch ausgeatmete Ptomaine und ähnliche flüchtige Verbb. statt. Ähnliche Stoffe nun finden sich auch in einer begrenzten Atmosphäre, die in Berührung mit Erde allein oder mit dieser und Pflanzen ist. Zu den Verss. diente eine grofse Glocke von 50 l Inhalt, unter welcher die Versuchsobjekte standen. Das von diesen verdunstete W. kondensierte sich an den Wandungen der Glocke, rieselte herab und konnte aufgefangen werden, ohne mit der Erde und den Pflanzen in Berührung gekommen zu sein. Es wurde in demselben durch Destillation mit Magnesia das NH_3 und die flüchtigen Basen bestimmt, dann wurde der Rückstand filtriert, mit etwas Schwefelsäure eingedampft und der N, welcher den nicht flüchtigen Basen entsprach, bestimmt.

Bei zwei Verss. mit nackter Erde, bei welchen gleichzeitig eine Fixierung von N im Betrage von 2,3, bez. 4,0% des ursprünglichen N stattgefunden hatte, fand Vf. in dem Kondensationswasser:

Ammoniakalischen N	0,0012 g	0,0033 g
Organischen N	0,0009 g	0,0010 g,

wobei er bemerkt, dafs diese Zahlen nur die Differenzen sind zwischen den N-Mengen, welche von der Erde zeit- und stellenweise abgedunstet und ebenso wieder absorbiert wurden. Andere Verss., bei welchen sich in der unter der Glocke befindlichen Erde auch noch Pflanzen befanden, ergaben ganz ähnliche Resultate. (Cr. **109**. 419 bis 423. [9/9.*].) SACHSSE.

Th. Schlösing. *Über Nitrifikation des Ammoniaks.* Der Zweck der Unters.

ist, zu finden, ob das NH_3 bei der Nitrifikation freien N entwickelt. Die Methode bestand wie bei früheren Verss. in der Messung des gasförmigen N zu Anfang und zu Ende des Vers. in begrenzter Atmosphäre, wobei die Anordnung so getroffen war, daſs die produzierte CO_2 absorbiert und der konsumierte O wieder ersetzt werden konnte. Am Ende der drei Verss., welche Vf. ausführte, wurde eine 0,75, 0,65 und 0,8 mg entsprechende Menge freien N mehr gefunden als gegeben, die entweder aus dem NH_3 stammen oder, was wahrscheinlicher ist, auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Etwas gröſser waren die Differenzen zwischen dem als NH_3 verschwundenen und als Salpetersäure wieder erschienenen N, und zwar in dem Sinne, daſs letzterer weniger betrug als ersterer. Das ist dem Vf. in sofern unerwartet, als doch der organische N der Erde gleichzeitig mit dem Ammoniakstickstoff nitrifiziert worden sein muſs, woraus zu schlieſsen ist, daſs ein Teil des NH_3 oder der Salpetersäure in organische Form übergegangen sein muſs. Vergleicht man endlich den O, welchen die entstandene Salpetersäure zu ihrer Bildung aus NH_3 braucht (I), mit dem thatsächlich bei den Verss. verbrauchten O (II), wobei das NH_3 der Erde teils als Chlorhydrat, teils als Sulfat, teils als Carbonat gegeben wurde, so findet man folgendes:

	I	II	Verhältnis
Chlorhydrat	712 mg	787 mg	0,90
Sulfat	500 „	552 „	0,90
Carbonat	378 „	467 „	0,81.

Es sind also $^9/_{10}$ bei den zwei ersten Verss. und $^8/_{10}$ bei dem letzten zur Oxydation des NH_3 verbraucht, während nnr $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ zur langsamen Verbrennung der organischen Substanz gedient haben. Boussingault hat bei seinen Verss. gerade umgekehrt gefunden, daſs der zur Verbrennung der organischen Substanz verbrauchte O viel beträchtlicher ist, als der gleichzeitig zur Nitrifikation dienende, u. aus diesem Gegensatz schlieſst nun Vf., daſs das Nitrifikationsferment seinen langsamen Gang ändert, wenn man ihm eine an NH_3 reiche Erde darbietet. Seine Aktivität erhöht sich, und es funktioniert etwa wie Essigmutter bei Ggw. von A., indem es den O auf NH_3 überträgt und von dem Boden nur den zur Vermehrung notwendigen Kohlenstoff verlangt.

Untersucht man endlich die Geschwindigkeit der Nitrifikation bei diesen Verss., so findet man, daſs in einem Tage nitrifiziert wurden aus dem Chlorhydrat 3,4 mg, Sulfat 9,0 mg, Carbonat 4,1 mg N, wobei in jedem Falle das Gewicht der Erde 161 g betrug. Überträgt man diese Zahlen auf 1 ha mit 3000 Tonnen Erde, so erhält man 62 kg, 168 kg und 75 kg. Indes verlaufen die Dinge auf dem Felde nicht so rasch wie bei dem Laboratoriumsversuche. (Cr. **409**. 423—28. [9/9.*].) Sachsse.

Péchard, *Einfluſs des Gipses und Thones auf die Erhaltung des Stickstoffs in der unbestandenen Erde, die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs und die Nitrifikation.* Vf. giebt eine Zusammenfassung seiner Resultate, welche folgendes enthält: In beinahe reinem Quarzsande, welchem Stickstoff in organischer Form beigemischt ist, und der wenig feucht gehalten wird, ist der Stickstoffverlust in 18 Monaten beträchtlich und erreicht 70%. Zusatz von Gips, 5 g pro kg, setzt diesen Verlust auf höchstens 58% herab. Trockenheit ist der Nitrifikation ungünstig, in feuchter gehaltenen Böden verläuft dieselbe rascher. Fehlen die Bedingungen für die Nitrifikation, so entwickelt sich der N in Form von NH_3 oder von dessen Carbonat aus der Erde oder als freier Stickstoff. Der Gips hält NH_3 als Sulfat zurück und trägt durch diese Bindung indirekt zur Bildung von Salpetersäure bei, indes scheint er auch direkter an der Nitrifikation sich zu beteiligen durch eine noch wenig gekannte Wirkung, die man durch seine Fähigkeit der Desoxydation und Reoxydation (? der Ref.) erklären kann. Nichts berechtigt zu der Annahme, daſs die sandigen Erden N aus der Atmosphäre aufgenommen haben.

Gegenwart von NaCl verhindert die nitrifizierende Wirkung des Gipses nicht, sobald die Menge desselben gering ist. Das Salz ist durch seine Hygroskopizität im Gegenteil förderlich. Beimischung von 10% reinem Thon zu dem Sande vermindert den N-Verlust durch Bindung von NH_3. Der Nitrifikation scheint der Thon indes eher schädlich als nützlich zu sein. Gips und Thon wirken auf die Erhaltung des N in Form von NH_3 zusammen, aber der Thon macht dasselbe unbeweglich u. würde bald aufhören, neue Mengen davon zu binden, wenn der Gips es ihm nicht entzöge u. in die leicht nitrifizierende Form von Sulfat überführte, wodurch der Thon seine Fähigkeit, NH_3 zu binden, wieder zurück erhält. Eine gegipste, sandig-thonige Erde, welche 40% Thon und 1% organischen N enthielt, hatte ihren N-Gehalt nach 18 Monaten um 28,53% des anfänglichen N vermehrt. Vf. glaubt, dafs hiervon mindestens 26,8% auf Fixierung des freien atmosphärischen N zu rechnen sind.

Die Wirkung des Gipses in kalkhaltigen Erden beruht auf der Verhinderung eines NH_3-Verlustes, der in solchen Erden beträchtlich ist. In kalkarmen Erden mufs der Gips dem Kalk vorgezogen werden, er hält den N zurück und ist der Nitrifikation förderlich. (Cr. **109**. 445—47. [9/9.*].) SACHSSE.

Alexander Müller, *Die Ammendienste der Mutterkartoffeln.* Bei einer Besichtigung des von SCHULTZ bewirtschafteten Gutes Lupitz war es dem Vf. aufgefallen, wie frisch sich die Mutterkartoffeln erhalten hatten. Dieselben waren nicht zusammengeschrumpft, sondern strotzten vor Saftfülle und unterschieden sich äufserlich von den gleich grofsen jungen Knollen nur durch die Bewurzelung und durch die stärker verkorkte dunklere Schale. Beim Zerschneiden leisteten sie dem Messer fast mehr Widerstand, als die jungen Kartoffeln, im Inneren zeigten sie Hohlräume, das Fleisch war durchscheinender, als bei normalen Kartoffeln. Stärke konnte in der Kartoffel nicht mehr nachgewiesen werden, der N-Gehalt konnte nur noch sehr unbedeutend sein. Zu ganz gleichem Ergebnisse führte die Unters. einer Mutterkartoffel, welche Vf. aus anderer Lokalität bezogen hatte. Hierdurch wird die Annahme nahe gelegt, dafs die Mutterkartoffeln die Tochterknollen nicht allein aus dem eigenen Vorrate ernähren, sondern denselben auch, so lange sie lebensfrisch sind, Nährstoffe aus dem Erdboden zuführen. Vielleicht beruht die Lebenskraft der in neuerer Zeit aus Samen gezogenen Kartoffelsorten nicht zum wenigsten darauf, dafs die Mutterkartoffeln längere Zeit Ammendienste zu leisten vermögen und dadurch die normale Entwickelung der Tochterknollen fördern. (LVSt. **36**. 265—67. 5/9.) SACHSSE.

G. Raulin, *Über die Wirkung von Phosphaten auf die Kultur von Cerealien.* Die Verss. wurden auf der Versuchsstation der Rhone mit Weizen ausgeführt, zur Verwendung kamen Superphosphate, Koprolithen, Phosphoritmehl, Knochenmehl, Thomasschlacke. Der Ertrag aller Phosphorsäureparcellen war gröfser, als der einer Vergleichsparcelle ohne Phosphorsäure. Die Erträge stiegen mit der Menge des gegebenen Phosphates, und, wenn man verschiedene Phosphate vergleicht, mit der Löslichkeit der Phosphorsäure. Vf. stellt noch diese Resultate mit denen früherer Jahre zusammen. (Cr. **109**. 375—77. [26/8.*].) SACHSSE.

F. W. Dafert, *Erster Jahresbericht der kaiserlich brasilianischen landwirtschaftlichen Reichsversuchsstation.* Zu den überseeischen Staaten, welche das landwirtschaftliche Versuchswesen nach deutschem Muster einrichten liefsen, gehört seit 1887 auch Brasilien. Dem Vf. ist der Auftrag geworden, die Leitung dieser Anstalt zu übernehmen, und er erstattet nunmehr seinen ersten Bericht, der sich nach Lage der Sache zunächst nur auf die äufsere Beschreibung der Anstalt und den Versuchsplan beschränkt. (Deutsche Ausgabe, S. Paulo 1889. 1—47.) SACHSSE.

M. Schrodt, *Jahresbericht der milchwirtschaftlichen Versuchsstation und Lehranstalt zu Kiel.* Der Bericht erstattet Auskunft über die lehrende Thätigkeit und über die Viehwirtschaft und den milchwirtschaftlichen Betrieb der Versuchsstation.

Angehängt sind demselben zwei Thätigkeitsberichte des Meierei-Assistenten E. Rom[illegible] berg über Auskunftserteilung bei Anlage und Einrichtung von Meiereien, Abstellung von Butterfehlern etc. (JKi 1889. 1—46.) Sachsse.

Technische Chemie.

J. Nessler, *Über mangelhafte Gärung bei Trauben-, Obst- und Beerenwein[illegible] und über das Abhalten der Luft von denselben.* Der Traubenmost vergärt im allgemeinen gut, namentlich fehlt es nur selten an der Hefe und an den dieser nötigen Stoffen. Die unvollständige Gärung desselben rührt in den meisten Fällen daher, daſs der Wärmegrad zu niedrig ist, oder daſs infolge mangelhaften Luftabschlusses oder langsamen Kelterns Essigsäure sich bildet, oder endlich, daſs man den Most in ein mit Schwefel eingebranntes Faſs füllt. Bei dem Obstmoste etc. kommen auch die Nährstoffe für die Hefe mit in Betracht, aus deren Mangel eine unvollständige Gärung entsteht, namentlich wenn noch andere störende Einwirkungen hinzutreten. Bei den Früchten, welche Vf. verwendete (Heidelbeeren, Johannisbeeren und Birnen) fehlte es an Stickstoff. Indes ging aus den Verss. hervor, daſs die l. oder fein verteilten N-haltigen organischen Körper ganz allgemein die Gärung nicht in dem Grade befördern, daſs sie mit Vorteil bei der Bereitung von Obst- und Beerenweinen verwendet werden könnten, dagegen hat sich Salmiakzusatz als vorteilhaft gezeigt.

Das Abhalten der Luft kann natürlich kein absolutes sein. Man beschränkt sich darauf, die Gefäſse soviel als möglich voll zu halten und Temperaturschwankungen zu vermeiden. Von allen Vorrichtungen, welche zum Abhalten der Luft empfohlen wurden, ist die sogen. Gärröhre die schlechteste. Es ist eine gebogene Röhre, welche mit dem freien Ende in W. taucht. Letzteres wird mit übergespritztem Wein verunreinigt, es entwickeln sich in ihm Essigpflänzchen, und diese geben beim Zurücktreten des W. in die gärende Fl. in diese mit über. Die gläsernen Kuhnschen mit Kugeln sind sehr zerbrechlich und haben noch andere Nachteile. Die Sandröhre können unmöglich rein gehalten werden, und durch sie können Essig- und andere schädliche Pflänzchen in den Wein gelangen. Besser ist wohl eine an einem Ende spitzwinklig nach abwärts, am anderen Ende spitzwinklig nach aufwärts gebogene Glasröhre, in deren eines Knie etwa 40 Tropfen Glycerin gegossen werden. Vf. gibt Anleitung, wie diese Röhre in den Öffnungen der Gefäſse luftdicht befestigt werden kann, und schildert die Vorteile dieser Einrichtung. Die Luft wird dadurch so gut abgeschlossen, als es bei solchen Apparaten überhaupt möglich ist, das Glycerin trocknet nicht aus, die Entwicklung schädlicher Organismen ist ausgeschlossen und etwa aus der Luft eindringende werden durch die klebrige Fl. zurückgehalten.

Die Flaschen und Fässer müssen möglichst voll gehalten werden. Die Spunde müssen feucht erhalten werden (schräge Lage der Flaschen oder auch Fässer), und man muſs gutes Material dazu verwenden, auſserdem hat man in dem Paraffin ein vorzügliches Mittel, die Poren der Korke und Spunde zu verschlieſsen. (IB. 26. 287 bis 300. 21/9.) Sachsse.

P. Freda, *Darstellung der Lösungen von Kupfersulfat zur Bekämpfung der Peronospora.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs bei der Darst. jener Lagg. auf die durch die Ca-Salze des Wassers ausgefällte Menge Cu Rücksicht zu nehmen ist. Das sogen. „Aqua Marcia" von Rom machte beispielsweise pro Hektoliter 112 g, das sog. „Aqua Felice" 116 g, und ein anderes W. 142 g Kupfersulfat unwirksam. Auf diesen Umstand war bereits von Sestini (vergl. folgende Seite) hingewiesen worden. (Staz. **16**. 748—50. Juni.) Borntträger.

F. Sestini, *Das Kupfersulfat und die indifferenten Pulver.* Die Unters. hatte den Zweck, festzustellen, ob die sogen. indifferenten Pulver, welche dem zur Be-

kämpfung der Peronospora durch pulverförmige Substanzen verwendeten Kupfersulfat beigemengt zu werden pflegen, wirklich indifferent seien. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daſs man je 100 ccm einer 5‰ig. Lsg. von Kupfervitriol mit je 100 g der sog. indifferenten Pulver, worunter sich eine sandigthonige Erde, zwei Muster Thon, roher und geschlämmter Kaolin, Kaolin mit 5% $CaCO_3$, gemahlener S etc. befanden, mischte, nach 24 Stdn. einige Tropfen des Filtrates mit Ferrocyankalium auf die Ggw. von Cu prüfte und, falls keine Rk. eintrat, so lange in Abständen von je 24 Stdn. $CuSO_4$-Lsg. zusetzte, bis im Filtrate die Cu-Rk. eintrat. Wenn dagegen schon bei der ersten Probe die Rk. auf Cu eintrat, so wurde der Vers. mit weniger $CuSO_4$-Lsg. wiederholt etc. In den untersuchten Pulvern wurde, auſser beim S, der in w. 5%ig. Essigs. lösl. Kalk (aus $CaCO_3$ und auch ll. Silikaten, humussauren Salzen etc.) bestimmt, sowie ferner die durch h. HCl ausgetriebene CO_2. Die Verss. ergaben, daſs keiner von jenen Stoffen wirklich indifferent ist, sondern daſs ein jeder etwas $CuSO_4$ derart absorbiert, daſs es durch W. nicht ausgezogen wird. Die Absorption war nicht proportional den Gehalten an $CaCO_3$, sondern es wirkten dabei auch die l. zers. Silikate etc. mit. (Staz. **17**. 10—12. Juli. [17/7.] Pisa. Chem. Landwirtschaftl. Lab.) Börnträger.

F. Sestini, *Vorsichtsmaſsregeln für den Gebrauch von Kupfersulfatlösungen.* Vf. weist darauf hin, daſs beim L. von $CuSO_4$ in gewöhnl. W. ein Nd. erfolgt, der einen groſsen Tl. des Cu niederreiſst, und zwar als Carbonat, Phosphat etc. Es ist daher zur Darstellung von Lsgg. mit 2, 3 u. s. w. ‰ Kupfervitriol nötig, zu wissen, wieviel Cu durch das W. ausgefällt wird. Bei einigen Wässern aus der Ebene von Pisa fand Vf., daſs dieselben 1‰ Kupfersulfat unwirksam machten (s. Freda auf vor. S.). (Staz. **16**. 750—52. Juni. Pisa. Labor. di chimica-agraria.) Börnträger.

H. Joulie, *Chemische Behandlung der durch Kryptogamen veranlaſsten Weinkrankheiten.* Zur Verhütung derselben sind sehr verschiedene Vorschriften gegeben worden, welche indes für die Praxis Unbequemlichkeiten darbieten, so daſs die Weinbauer entweder auf ihre Anwendung verzichten oder sie auf eigene Faust modifizieren. Aus diesem Grunde schien es dem Vf. von Wichtigkeit, die Vorschriften zu vereinfachen und ihre Anwendung genau zu beschreiben.

1. *Behandlung des Mehlthaus (mildew, mildiou)* (Peronospora viticola). Vf. giebt zunächst eine Beschreibung des Pilzes u. der Krankheitserscheinungen. Durch Millardet wurde nachgewiesen, daſs die geringste Spur eines Kupfersalzes in dem W., welches die Sporen befeuchtet, deren Keimung verhindert. Darauf gründet sich die Anwendung des Breis von Bordelais, welcher aus einer Lsg. von 8 kg Kupfersulfat in 100 l W. besteht, zu welchem man 20 kg gelöschten Kalk setzt. Mit diesem Brei besprengt man mit Hülfe eines Besens den Wein, so daſs jedes Blatt einige Tropfen erhält. Dieses Mittel ist kostspielig, u. seine Anwendung langsam, und es sind daher verschiedene Vorschläge zur Verbesserung gemacht worden. Vf. giebt folgende Vorschrift: Man ersetzt den Kalk durch Kreide. Diese sehr billige Substanz kann mit dem Kupfersulfat innig gemischt werden, indem man beide Substanzen durch eine Mühle gehen läſst, wodurch man ein einheitliches Pulver erhält. Das dem Vf. patentierte sog. Kupferpulver enthält die Hälfte seines Gewichts an Sulfat. Um daraus einen Brei von 10% Sulfat zu erhalten, übergieſst man 2 kg davon mit 10 l sd. W. und rührt um, wobei CO_2 unter Aufbrausen entweicht. Sobald dieses aufhört, hat man einen homogenen dicken Brei, welchen man mit 90 l W. verd. Dieser sehr feine Brei verteilt sich sehr leicht mittels eines Verstäubers und entspricht in Bezug auf Billigkeit, Leichtigkeit der Herstellung und Anwendung allen Anforderungen.

Man hat beobachtet, daſs die Behandlung mit Breien in feuchten Jahren bessere Resultate giebt, als mit Lsgg., das Umgekehrte ist in trockenen Jahren der Fall, weil das in dem Brei vorhandene basische Kupfercarbonat nur durch Vermittelung der meteorischen Wässer und der in ihnen enthaltenen Kohlensäure und Ammoniak

wirken kann. Man hat sich daher nach Lösungsmitteln zur Ausbreitung des Kupfersalzes in trockenen Jahren umgesehen und verschiedene Vorschläge gemacht, die Vf. als unpraktisch verwirft. Dagegen empfiehlt derselbe das von ihm erfundene und als „himmelblaues Pulver" (*poudre céleste*) bezeichnete Präparat, welches aus Kupfer- und Ammoniumsulfat und Soda besteht, und zwar in dem Verhältnisse, dafs die Soda ausreicht, um die Schwefelsäure der Sulfate gerade zu binden. Man übergiefst davon 2,5 kg mit 10 l sd. W. und rührt um, wobei unter CO_2-Entwickelung eine blaue Lsg. entsteht, der man noch 90 l W. zusetzt. Das auf diese Weise bereitete „himmelblaue Wasser" (*eau céleste*) hat in dem trockenen Jahre 1887 sehr gute Dienste gethan. Wo der Regen reichlich und häufig ist, greift man besser zum Kupferbrei, und es ist daher zu empfehlen, von beiden Präparaten einen Vorrat bereit zu halten, oder man kann auch ein gemischtes Pulver haben, welches als himmelblauer Brei (*bouillie céleste*) bezeichnet wird.

Die erste Behandlung mit diesen Mitteln mufs im Laufe des Maies geschehen, sobald die Blätter sich entwickelt haben, und vor der Blüte, die zweite einige Tage nach der Blüte, diese mufs sich namentlich auf die Trauben richten, welche bei der ersten Behandlung noch nicht da waren und gegen den Mehltau sehr empfindlich sind. Sollte es danach zu regnen anfangen, so mufs die Behandlung nach dem Regen, sobald die Blätter trocken sind, wiederholt werden. Man fährt dann mit der Behandlung entweder mit dem Kupferbrei, wenn die Jahreszeit feucht ist, oder mit dem Wasser fort, wenn der Sommer trocken ist, sobald man Mehltaufiecke erscheinen sieht. Man darf aber auch nach der Lese damit nicht aufhören, denn die Blätter sind dem Stocke nützlich, bis sie im natürlichen Verlaufe abfallen.

2. *Behandlung des black-root (?)* Die Stöcke werden ebenso behandelt, nur nimmt man die Lsgg. gewöhnlich 2—3 mal konzentrierter.

3. *Gleichzeitige Behandlung des Oïdiums und des Mehltaus.* Man weifs, dafs der der Schwefel den Weinstock vor dem Oïdium schützt. Seitdem man aber den Mehltau mit Kupfersalzen bekämpft, hat man auch gefunden, dafs die Verwüstungen durch Oïdium viel geringer geworden sind. Trotzdem ist indes das Oïdium viel widerstandsfähiger gegen Kupfer als der Mehltau, u. deshalb mufs man in vielen Fällen doch wieder zum Schwefel greifen, wodurch die Sache wegen des doppelten Arbeitsaufwandes kostspielig wird. Aus diesem Grunde hat man empfohlen den Schwefel sofort den kupferhaltigen Mitteln gegen Mehltau zuzusetzen. Ein solches Schwefelkupferpulver ist fertig zu haben und wird behufs Anwendung pro 5 kg mit 10 l sd. W. übergossen und nach Verlauf $^1/_2$ Stunde mit 90 l W. verdünnt.

4. *Behandlung der Anthracnose des Weinstocks.* Der Pilz entwickelt sich nur an feuchten Orten und wird ebenfalls durch Kupfersalze geschwächt. Das wahre Specificum dagegen ist Eisensulfat, dessen Verwendung ausführlich beschrieben wird. Dieselbe Behandlung scheint auch gegen die *Chlorose* mit Erfolg angewandt werden zu können.

Um sämtliche Krankheiten gleichzeitig zu behandeln, hat man vorgeschlagen, den Kupfer- oder Schwefelkupfermitteln auch noch Eisenoxydulsulfat zuzusetzen. Indes hat Vf. gefunden, dafs das basische Kupfercarbonat dadurch zu Oxydul reduziert wird. Es schadet das nun insofern nichts, als das Oxydul sich sofort auf den Blättern wieder zu Oxyd oxydiert, aber das Eisenoxydul wird dabei zu Eisenoxydsulfat, und dieses wird durch den Kalk zu Sesquioxyd, welches auf den Wein nicht dieselbe Wirkung haben kann, wie das Oxydulsulfat. Man mufs also einen grofsen Überschufs von letzterem anwenden, indem man dem hl Kupfer- oder Schwefelkupferbrei 2,5—3 kg Oxydulsulfat zusetzt. Übrigens soll diese gemischte Behandlung nur versuchsweise empfohlen werden. (BPar. [3.] **2**. 280—95. 20/9.) SACHSSE.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 18. 2. November.

Übersichten.

Organische Chemie.

Die Zuckerarten von **Wilhelm Wislicenus**. (Forts. von S. 730.) 6. *Mannose.* (*Seminose*). Die Mannose hat die gleiche Strukturformel wie die Dextrose: $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$. Da sie mit Phenylhydrazin Phenylglykosazon liefert, so kann die Verschiedenheit von Dextrose nur in der Asymmetrie der ersten (durch den Druck hervorgehobenen) Alkoholgruppe begründet sein. Wird diese Asymmetrie (wie im Osazon) aufgehoben, so verschwindet die Verschiedenheit der Abkömmlinge von Dextrose und Mannose. (E. Fischer, Hirschberger, **88**. 920; **89**. I. 420.) Sie ist der wahre Aldehyd des Mannits, da sie aus letzterem entsteht und viel leichter als die Dextrose in denselben übergeführt werden kann.

Entstehung u. Vorkommen. E. Fischer u. Hirschberger haben die Mannose neben Lävulose unter den Oxydationsprodd. des Mannits mit Salpetersäure entdeckt. Das neutralisierte Rk.-Gemisch scheidet in der Kälte mit Phenylhydrazin das schwerlösliche Hydrazon in einer Menge von etwa 10% des angewandten Mannits ab. Dasselbe wird aus h. W. umkrystallisiert und mit konz. HCl bei Zimmertemperatur zersetzt. Nach sorgfältiger Entfernung von HCl und dem abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin gewinnt man eine wss. Lsg. von Mannose, welche im Vakuum zum Sirup eingedampft, in A. aufgenommenen und mit Ä. gefällt wird. Die Mannose findet sich auch in der Natur vor. Tollens und Gans (**88**. 1090) fanden sie in den Spaltungsprodd. des Salepschleims, Tollens und Wheeler im Holz (**89**. I. 840). In grofser Menge entsteht sie bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulose, welche sich als Reservestoff in Samen mit stark verdickten Wänden ablagert. (Seminose, Reiss, **89**. I. 541.) Als besonders vorteilhaftes Material wird die Steinnufs, resp. der Abfall der Steinnufsknopffabriken empfohlen.

Eigenschaften und Reaktionen. Die Mannose bildet eine harte, farblose hygroskopische M., reduziert Fehling'sche Lsg., gärt lebhaft mit Hefe und ist rechtsdrehend ($\alpha_D = +13°$, also in geringerem Grade als Dextrose). Mit Bleiessig giebt die Lsg. einen Nd. Beim Erhitzen mit W. auf 140° wird Furfurol, beim Erhitzen mit Salzsäure neben Huminsubstanzen Lävulinsäure gebildet. Durch Natriumamalgam wird die Mannose sehr leicht zu Mannit reduziert.

Derivate der Mannose. *Mannosehydrazon*, $C_6H_{12}O_5.N_2H.C_6H_5$. Dasselbe ist seiner Schwerlöslichkeit in W. wegen charakteristisch. Es krystall. aus h. W. in schwach gelblichen prismatischen Krystallen, schm. bei 195—200° unter Zers. und wird durch konz. HCl gespalten. — Das *Osazon* der Mannose ist, wie bereits erwähnt, identisch mit Phenylglykosazon. — *Isonitrosomannose*, $C_6H_{12}O_5.NOH$, ist neben dem Galaktosederivat das einzige krystallisierende Hydroxylaminprod. aus Zuckerarten. Es bildet farblose Krystalle, die nach Reiss bei 176°, nach E. Fischer und Hirschberger bei 184° schm. — *Mannosecarbonsäure*. Blausäure lagert sich leicht an Mannose an, indem unter W.-Aufnahme das Amid der Mannosecarbonsäure, ein weifses Pulver, F. 182—183°, entsteht. Dasselbe läfst sich leicht in das wl. Bariumsalz der Säure $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$ überführen, aus welchem die Säure (F. 168°) oder das Lakton, $C_7H_{12}O_7$

(F. 148°), erhalten wird. Bei der Reduktion mit HJ und Phosphor entsteht normale Heptylsäure, und es ist dadurch die Formel der Mannose erwiesen.

7. *Sorbose* (*Sorbin, Sorbinose*). Diese aus dem Vogelbeersaft gewonnene Zuckerart besitzt die Konstitution $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, ist also ein Ketonalkohol wie die Lävulose. Das Phenylsorbosazon krystallisiert aus Aceton und Ä. in gelben Nadeln (F. 164°) und ist zl. in A. (E. FISCHER, **87**. 638). Das Blausäureadditionsprod. ist sehr unbeständig. Brom und W. oxydieren bei gew. Temperatur nicht, dagegen wird die Sorbose durch Salpetersäure in Trioxyglutarsäure, $COOH.(CHOH)_3.COOH$ (F. 127°) übergeführt. Diese Rkk. beweisen die oben angegebene Formel. (KILIANI, SCHEIBLER **89**. I. 93.) Sorbose gärt nach TOLLENS und STONE (**89**. I. 191) mit Bierhefe, aber unvollständig und teilweise in anderer Richtung als Dextrose.

8. *α-Akrose.* Dieser synthetische, optisch inaktive Zucker ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. 1. Aus Akroleïnbromid, $CH_2Br.CHBr.CHO$, wird durch Barytwasser in der Kälte als Zwischenprod. Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.CHO$, gebildet, welcher sich unter der Einw. des Baryts polymerisiert zu α-Akrose:

$$2\ C_3H_4Br_2O + 2\ Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2\ BaBr_2.$$

Aus der Rk.-Fl. wird durch Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin das Osazon gefällt (FISCHER, TAFEL **87**. 691). — 2. Unter den Oxydationsprodd. des Glycerins (s. Glycerose) findet sich neben Dioxyaceton ebenfalls der Glycerinaldehyd. Beim Stehen mit Natronlauge geht derselbe in Akrose über, und ist dies die bequemste Darstellung der Akrose, resp. des Akrosazons. (FISCHER, TAFEL **88**. 277.) — 3. In der Formose (s. d.) d. i. dem Kondensationsprod. des Formaldehyds, CH_2O, durch Kalk, findet sich etwas α-Akrose, die durch Überführung ins Osazon nachgewiesen wird (FISCHER **88**. 574).

α-Akrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Diese in gelben kurzen Prismen krystallisierende Verb. hat sehr grofse Ähnlichkeit mit Phenylglykosazon. Sie ist aber optisch inaktiv, besitzt einen höheren F. (217—219°) und eine etwas geringere Löslichkeit in absolutem Ä. — Nach ihrer Entstehung aus Glycerinaldehyd und der Ähnlichkeit mit Dextrose kommt der Akrose die Formel eines Aldehydalkohols mit normaler Kohlenstoffkette zu: $CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$. Aus dem Akrosazon kann Zucker nach jenen Methoden regeneriert werden, nach denen aus Phenylglykosazon Lävulose gewonnen wird. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird das Akrosazon in eine mit dem Isoglykosamin isomere Base — *α-Akrosamin*, $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CH_2.NH_2$ — übergeführt, deren Acetat nicht krystallisiert. Das Oxalat kann rein dargestellt werden und wird durch Natriumnitrit unter Stickstoffentwickelung zers. Die neutralisierte und im Vakuum verdampfte Fl. wird mit A. ausgezogen, und dieser hinterläfst den Zucker als einen hellen Sirup (FISCHER, TAFEL **87**. 1491). — In derselben Weise wie das Glykoson, wird das *α-Akroson*, $CH_2OH(CHOH)_3CO.CHO$, durch Zers. des Akrosazons mit kons. Salzsäure erhalten. Es ist ein in der Kälte amorph erstarrender Sirup, der mit Phenylhydrazin sofort Akrosazon regeneriert. Es liefert mit o-Toluylendiamin eine ganz ähnliche Verb. (F. 185° zers.), wie das Glykoson, giebt mit W. bei 140° Furfurol, beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird das Akroson wieder in Zucker übergeführt. (FISCHER, Tafel **89**. I. 251.) Da auf den analogen Wegen aus Phenylglykosazon Lävulose gebildet wird, so dürfte der regenerierte synthetische Zucker wie letztere die Formel eines Ketonalkohols, $CH_2OH(CHOH)_3CO.CH_2OH$, besitzen, und der Name α-Akrose gilt demnach wie der Name Glykose für zwei Zuckerarten, welche sich wie Dextrose u. Lävulose verhalten. Sie liefern beide Akrosazon und sind optisch inaktiv.

Eigenschaften der α-Akrose. Die α-Akrose ist ein farbloser, süfsschmeckender Sirup, welcher FEHLING'sche Lsg. reduziert, beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin Akrosazon liefert, und mit Bierhefe leicht und vollständig vergärt. — Bei der Reduktion der Akrose mit Natriumamalgam entsteht ein sechswertiger A., der *Akrit*, F. 164—165°, welcher die gröfste Ähnlichkeit mit dem Mannit besitzt.

9. *β-Akrose.* Bei der Darstellung des α-Akrosazons aus Glycerinaldehyd oder aus Akroleïnbromid entsteht zugleich das Osazon einer anderen isomeren Zuckerart, die nicht ausführlicher untersucht ist und mit dem Namen β-Akrose bezeichnet wurde. Das Osazon geht beim Waschen des α-Akrosazons mit Ä. in den letzteren über, ist in reinem Zustande aber nicht in demselben l. Aus Essigester krystallisiert es in feinen gelben Nädelchen (F. 156—159°) und hat die Zus.: $C_{18}H_{20}N_4O_4$. (FISCHER, TAFEL **88**. 277.)

10. *Rhamnose (Isodulcit).* Der Isodulcit oder Quercitronzucker wurde entsprechend seiner Zus., $C_6H_{14}O_6$, als ein Isomeres des Mannits und Dulcits betrachtet; es ist aber nach neueren Unterss. das Hydrat seiner zuckerähnlichen Verb., $C_6H_{12}O_5.H_2O$, und besitzt nach den Ergebnissen seiner Oxydation die Struktur einer Methylarabinose, $CH_3.(CHOH)_4.CHO. + H_2O$. Der Name Rhamnose wird von RAYMANN und KRUIS (**88**. 6) vorgeschlagen.

Vorkommen. WILL weist nach, daſs der aus Hesperidin und Naringin durch Hydrolyse entstandene Zucker ein Gemenge von Isodulcit mit Dextrose ist. (**87**. 356. 719.)

Eigenschaften. Die grofsen Krystalle des Isodulcits schm. bei 91° u. verlieren bei 100° 1 Mol. W., in eine amorphe M. übergehend, welche mit W. wieder in der ursprünglichen Form krystallisiert. Der Zucker reduziert FEHLING'sche Lsg. fast wie Dextrose und besitzt ein spez. Drehungsvermögen $\alpha_D = + 9{,}3°$. (RAYMANN **87**. 621; **88**. 6). In alkoh. Lsg. dreht er nach links, indem er ein Alkoholat liefert. Mit α-Naphtol und konz. H_2SO_4 entsteht eine dunkelviolette Färbung. (RAYMANN **88**. 1080.)

O. SCHULZ hat das Molekulargewicht nach RAOULT's Methode bestimmt und zu 182 ($C_6H_{14}O_6$) gefunden (**89**. I. 748).

Verbindungen. *Rhamnosehydrazon*, $C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_5$, krystallisiert in feinen farblosen Blättchen (F. 159°), ist ll. in W. und A., unl. in Ä. und dreht in wss. Lsg. nach rechts (FISCHER, TAFEL **87**. 1492). — *Rhamnosazon*, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2 = C_{18}H_{22}N_4O_3$, bildet gelbe Nadeln (F. 180°) und ist in A. ll., in Ä. unl. (FISCHER, TAFEL **87**. 691; s. a. WILL **87**. 719; RAYMAN **87**. 717). Durch Salzsäure wird dies Osazon zersetzt unter Bildung von *Rhamnoson*, $C_6H_{10}O_5$, welches dieselben Eigenschaften besitzt, wie die übrigen Osone. — (E. FISCHER **89**. I. 250.) — Mit Benzoylchlorid entsteht ein Gemenge von Tri- und Tetrabenzoylrhamnose, mit Essigsäureanhydrid kann man bis zu vier Acetylgruppen einführen. Das Tetraacetat ist eine harzartige M. Mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man ein Trinitrat, $C_6H_9(NO_2)_3O_5$ (RAYMAN **87**. 717).

Rhamnodiazin. Bei Einw. von NH_3 und Acetessigester auf eine alkoh. Lsg. von Rhamnose findet folgende Rk. statt:

$$C_6H_{12}O_5 + 2NH_3 + 2C_6H_{10}O_3 = 3H_2O + C_{18}H_{28}O_6N_2.$$

Das Reaktionsprod. (*Rhamnodiazin*) krystallisiert aus h. A. in Nadeln (F. 186°), welche in h. W. l., in Ä. unl. sind und durch Eisessig unter Rückbildung von Rhamnose zers. werden (RAYMAN, CHODOUNSKY **89**. I. 373).

Rhamnosecarbonsäure. Blausäure lagert sich leicht an die Rhamnose an. Man erhält nach der Behandlung des Reaktionsprod. mit Baryt das gut krystallisierende

Bariumsalz der *Rhamnosecarbonsäure*, $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$. Die in Freiheit gesetzte Säure verwandelt sich beim Eindampfen in das Lakton, $C_7H_{12}O_6$ (Nadeln, F. 168°, in W. u. A. ll., in Ä. wl.). Mit Jodwasserstoff reduziert, giebt sie normale Heptylsäure, was das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette in der Rhamnose beweist (FISCHER, TAFEL **88**. 849. 1059).

Bei der *Reduktion* mit Natriumamalgam liefert Rhamnose einen fünfwertigen A., der in Form eines süfsen, FEHLING'sche Lsg. nicht reduzierenden Sirups erhalten wird (FISCHER, TAFEL **88**. 849).

Bei der *Oxydation* mit Chromsäure oder Silberoxyd erhielt HERZIG unter anderen Prodd. Essigsäure, was ihn veranlafst, eine Methylgruppe in der Rhamnose anzunehmen (**87**. 782). Durch Brom und W. wird die Rhamnose zum *Lakton* der *Isodulcitonsäure* (oder *Rhamnolakton)*, $C_6H_{10}O_5$, oxydiert. Dasselbe krystallisiert in feinen Nadeln (F. 148° (W.) 142° (R)) und steht dem Metasaccharin nahe. Die Salze der freien Säure krystallisieren nicht (WILL, PETERS **88**. 918; RAYMAN **88**. 1533). Mit Salpetersäure oxydiert, giebt die Rhamnose *Trihydroxyglutarsäure*, $COOH(CHOH)_3$. COOH. Dadurch ist die oben gegebene Formel für Rhamnose als Methylarabinose erwiesen (WILL, PETERS **89**. II. 404).

11. *Arabinose* $C_5H_{10}O_5$. Die schon länger bekannte Arabinose, welche aus Gummi arabicum, Kirschgummi etc. gewonnen werden kann, unterscheidet sich von den wahren Zuckerarten dadurch, dafs sie eine Kette von nur fünf Kohlenstoffatomen besitzt. Sie ist ein Aldehydalkohol von der Formel $CH_2OH.(CHOH)_3.CHO$. Das Molekulargewicht nach RAOULT's Methode ist übereinstimmend mit obiger Formel gefunden worden (TOLLENS, MAYER, WHEELER **89**. I. 217). Sie verhält sich nur in wenigen Rkk. anders als die eigentlichen Zuckerarten. So giebt sie beim Kochen mit Säuren keine Lävulinsäure (TOLLENS, STONE **88**. 1090), dafür aber sehr viel *Furfurol* (TOLLENS **87**. 1346). Ferner gärt sie mit reiner gezüchteter Bierhefe gar nicht, mit gewöhnlicher nur langsam und sehr unvollständig (TOLLENS, STONE **89**. I. 316). Im übrigen schliefst sie sich ganz den Zuckerarten an.

Mit Phenylhydrazin giebt sie das gelbe *Arabinosazon*, $C_{17}H_{20}N_4O_3$ (F. 158°) (KILIANI **87**. 334), und dieses läfst sich durch Salzsäure in Phenylhydrazin und *Arabinoson*, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CHO$, spalten, dessen Eigenschaften denen der übrigen Osone entsprechen (E. FISCHER **89**. I. 250).

Mit o-Phenylendiamin entsteht *Arabino-o-diamidobenzol*, $C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_5H_9O_4$, welches in Nädelchen (F. 235°) krystallisiert. Andere o-Diamine geben die analogen Prod. *Arabino-m-p-diamidotoluol* schm. bei 238°; *Arabino-γ-diamidobenzoësäure*, $C_6H_3(COOH){<}^{NH}_{NH}{>}C_5H_8O_4$, bei 225°. Die Eigenschaften dieser Verbb. sind ganz die der analogen Zuckerderivate (GRIESS, HARROW **88**. 101).

Bei der Reduktion der Arabinose mit Natriumamalgam hat KILIANI (**87**. 719) den fünfwertigen Alkohol *Arabit*, $C_5H_{12}O_5$, erhalten, den man als normales *Pentaoxypentan*, $CH_2OH(CHOH)_3.CH_2OH$, auffassen mufs. Er zeigt ähnliche Eigenschaften wie der Sorbit, schm. bei 102°, krystallisiert aber nicht mit Krystallwasser.

Wenn Arabinose mit 2 Tln. Salpetersäure (1,2 D.) bei 35° oxydiert wird, so entsteht die *Arabonsäure*, deren Kalksalz, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$, leicht krystallisiert. Durch Verdampfen mit $2^1/_2$ Tln. Salpeter bildet sich *Trihydroxyglutarsäure* (wie aus Isodulcit und Sorbose), $C_5H_8O_7$ (F. 127°) (KILIANI **88**. 1606).

Wichtig für die Erkennung der Konstitution der Arabinose waren die Arbeiten von KILIANI über die Anlagerung der Blausäure. Es bildet sich dabei das Amid der *Arabinosecarbonsäure*, $C_5H_{10}O_5 + HCN + H_2O = C_5H_{11}O_4.CONH_2$, deren Lakton

die Zus. $C_6H_{10}O_6$ besitzt. Dieses wird durch Reduktion mit HJ in normales *Caprolakton*, $C_6H_{10}O_2$, und normale *Capronsäure*, $C_6H_{12}O_2$, übergeführt (**87**. 334. 461).

Oxydiert man die Arabinosecarbonsäure mit Salpetersäure, so bildet sich das Doppellakton, $C_6H_8O_6 + 2H_2O$, einer mit der Zuckersäure isomeren Säure — der *Metazuckersäure*. Dasselbe besitzt die Formel:

Es schm. bei 68°, verliert über konz. H_2SO_4 2 Mol. W. und zers. sich dann bei 180°. Es reduziert merkwürdiger Weise FEHLING'sche Lsg. und geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Mannit, bei der Behandlung mit HJ in Adipinsäure über. Durch Addition von NH_3 entsteht das *Diamid* der *Metazuckersäure*, $C_6H_{12}O_6N_2$ (F. 190°); mit Phenylhydrazin wird ein Monophenylhydrazid, $C_{12}H_{14}O_6N_2$, (F. 190—192° zers.) und ein Diphenylhydrazid, $C_{18}H_{22}O_6N_4$ (F. 213°), erhalten. Die Diacetylverb. des Laktons krystallisiert in Täfelchen vom F. 155°. Die Kalium- und Natriumsalze der Metazuckersäure sind amorph; das Calciumsalz, $C_6H_8O_6Ca + H_2O$, krystallisiert in Kügelchen (KILIANI **87**. 461. 1456; **88**. 776; **89**. I. 463).

12. *Xylose* (*Holzzucker*) $C_5H_{10}O_5$. Durch Behandeln des Holzes von Laubbäumen mit 5—10%iger NaOH und Fällen der Lsg. mit Salzsäure wird der *Holzgummi* erhalten, und dieser liefert beim Erwärmen mit Säuren die Xylose (KOCH **87**. 408). Auch bei der direkten Hydrolyse der Jutefaser bildet sich dieselbe. Die Zus. der Xylose ergiebt sich aus der Zus. des Osazons, außerdem fanden TOLLENS, MAYER und WHEELER (**89**. I. 218) das Molekulargewicht nach der Methode von RAOULT zu 154, also in Übereinstimmung mit der Formel $C_5H_{10}O_5$. Die Xylose ist der Arabinose ähnlich, dreht aber schwächer nach rechts als diese ($\alpha_D = +20{,}2$). Mit Phloroglucin und Salzsäure giebt sie eine kirschrote Färbung, mit Säuren viel Furfurol, aber keine Lävulinsäure. Mit Phenylhydrazin entsteht das in gelben Nadeln (F. 160°) krystallisierende Phenylxylosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$ (TOLLENS, WHEELER **89**. I. 840).

13. *Erythrose* $C_4H_8O_4$. Die Erythrose entsteht bei der Oxydation des vierwertigen Alkohols Erythrit mit Salpetersäure. Sie besitzt entweder die Formel eines Keton- oder eines Aldehydalkohols, ($CH_2OH.CHOH.CO.CH_2OH$ oder $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHO$). Sie reduziert FEHLING'sche Lsg. Rein dargestellt ist nur das *Phenylerythrosazon*, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, welches aus Bzl. in feinen gelben Nadeln (F. 166—167°) krystallisiert und in h. W. swl., in A. ll. ist (FISCHER, TAFEL **87**. 691).

14. *Glycerose* $C_3H_6O_3$. Aus Akroleïnbromid, $CH_2Br.CHBr.CHO$, entsteht bei der Behandlung mit Baryt, wie bei Akrose erwähnt wurde, nicht der zu erwartende Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.CHO$, sondern ein Polymerisationsprod. desselben — die Akrose (s. d.). Dagegen bildet sich *Glycerose*, $C_3H_6O_3$, nach FISCHER und TAFEL (**87**. 692; **88**. 1303) bei der Oxydation des Glycerins mittels Salpetersäure, oder Brom und Soda, oder am besten aus Brom und Bleiglycerat:

$$C_3H_4O_3Pb + 2Br = C_3H_6O_3 + PbBr_2.$$

GRIMAUX beobachtete die Entstehung offenbar derselben Substanz bei Behandeln von Glycerin mit Platinschwarz (**87**. 629). Die Glycerose ist wohl ein Gemenge von *Glycerinaldehyd*, $CH_2OH.CHOH.CHO$, und *Dioxyaceton*, $CH_2OH.CO.CH_2OH$, von welchen letzteres die Hauptmenge auszumachen scheint. Aus ersteren entsteht bei der Behandlung mit NaOH die Akrose. Nach längerem Stehen scheint die Menge des Glycerinaldehydes in dem Gemenge (durch Oxydation ?) abzunehmen.

Die *Glycerose* ist ein farbloser Sirup, der alkal. Kupferlsg. reduziert und frisch bereitet mit Bierhefe gärt. Das *Phenylglycerosazon*, $C_{15}H_{16}N_4O$, krystallisiert aus h.

Bzl. in gelben Blättchen (F. 131°), welche in h. W. wl., in A. u. Ä. ll. sind. Durch die Anlagerung von HCN und Verseifung des gebildeten Cyanides wird als Hauptprod. *Trioxyisobuttersäure*, $\frac{CH_2OH}{CH_2OH}$>CHOH.COOH, (farblose Prismen, F. 116°) gewonnen, welche gut krystallisierende Salze und ein unl. Bariumsalz, $(C_4H_7O_5)_2Ba + 2H_2O$ giebt und mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Isobuttersäure reduziert werden kann. Die Anwesenheit von *Dioxyaceton* in der Glycerose ist hierdurch bewiesen. Auf analogem Wege würde aus dem Glycerinaldehyd *Erythroglucinsäure*, $CH_2OH.(CHOH)_2COOH$, gebildet werden, und es ist in der That ihr Vorkommen unter den Prodd. der Blausäureaddition wahrscheinlich gemacht worden (FISCHER, TAFEL **88**. 1303; **89**. I. 278).

15. *Formose*. Schon vor längerer Zeit hat BUTLEROW durch Kondensation von Formaldehyd beim Erwärmen mit Kalkwasser einen Sirup — das *Methylenitan* — erhalten, welcher durch sein Reduktionsvermögen und die Bildung von Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, mit Phenylhydrazin (FISCHER **88**. 574) einen Gehalt an Zucker verrät, welches aber wohl zum gröfsten Teile aus Zersetzungs- oder Kondensationsprodd. zuckerartiger Körper besteht. LOEW (Jpr. **33**. 321) hat die Kondensation des Formaldehyds in der Kälte ausgeführt und nun einen farblosen, süfs schmeckenden Sirup von der Zus. $C_6H_{12}O_6$ erhalten, den er als einen Zucker mit dem Namen *Formose* bezeichnet. Diese „*Rohformose*" ist sehr empfindlich gegen Säuren, Alkalien und höhere Temperatur, reduziert stark die FEHLING'sche Lsg., ist der alkoh. Gärung nicht fähig und wird von HCl unter Bildung von Huminsubstanzen und Furfurol zers., liefert aber keine Lävulinsäure, weshalb TOLLENS und WEHMER die Zuckernatur der Formose bezweifelt (**87**. 1457; **88**. 326). Von Brom wird sie schwerer angegriffen als Dextrose und liefert dabei wahrscheinlich Trioxybuttersäure (LOEW **89**. I. 467), was auf einen Ketonalkohol schliefsen läfst.

Die Rohformose giebt mit Phenylhydrazin mindestens drei verschiedene Osazone, ist also ein Gemenge von Zuckerarten. FISCHER und PASSMORE fanden darunter das *α-Akrosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, (F. 216°) (**88**. 574; **89**. I. 419). Als Hauptprod. aber bildet sich *Phenylformosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, F. 144°, welches sich durch seine Löslichkeit in Ä. u. Essigester auszeichnet. Der zu diesem Prod. gehörige Zucker, $C_6H_{12}O_6$, würde dann die *Formose* sein, ist aber noch nicht rein dargestellt worden. Ein drittes Osazon, welches in Ä. unl., dagegen in A. zl. ist, ist wahrscheinlich nicht einheitlich (F. gegen 200°). Seine Zus. liegt zwischen den Formeln $C_{17}H_{20}N_4O_3$ und $C_{18}H_{22}N_4O_4$. (LOEW findet für das Osazon der Formose den F. 148° und die Zus. $C_{18}H_{22}N_4O_3$ (**88**. 323).)

LOEW hat auch andere Kondensationsmittel wie z. B. Bleihydroxyd, Magnesiumoxyd angewandt u. hat in letzterem Fall ein Zuckergemisch erhalten, welches bis zu 20% gärungsfähigen Zucker, $C_6H_{12}O_6$ — *Methose* — enthält, dessen Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, aus A. in gelben Sternchen (F. 206°) krystallisiert (**89**. I. 467). Solange jedoch die bei diesen Kondensationen entstehenden Zuckerarten oder wenigstens Derivate derselben nicht in reinem Zustande dargestellt werden, dürfte ein näheres Eingehen auf dieselben an dieser Stelle zu unübersichtlich sein. (Schluſs folgt in Nr. 19.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

Walther Nernst, *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*. Als Vf. die Diffusionserscheinungen (**88**. 13) auf Grundlage der neuen Theorie der Lösungen, wie sie von VANT 'HOFF und ARRHENIUS ausgearbeitet ist, behandelte, stellte sich heraus, daſs bei der Diffussion von Elektrolyten im allgemeinen elektrische Kräfte eine

wesentliche Rolle spielen, herrührend von elektrostatischen Ladungen, die sich auf der Oberfläche des Elektrolyten anordnen. Ebenso wie sich die Diffusionskonstanten aus den Gasgesetzen und der elektrischen Leitfähigkeit berechnen lieſsen, ist dies nun auch mit den elektrischen Ladungen der Fall; es wird daher nicht nur ermöglicht, die in Lagg. wirksamen elektromotorischen Kräfte im absoluten Maſse zu berechnen und mit der Erfahrung zu vergleichen, wodurch für die erwähnten Theorien ein neuer Prüfstein gewonnen wird, sondern man kann sich auch über die Entstehung des von gewissen galvanischen Ketten gelieferten Stromes auf Grund rein mechanischer Betrachtungen ein anschauliches Bild machen.

Einen besonders einfachen Fall repräsentieren die Flüssigkeitsketten, bei denen die an der Grenzfläche von Metallen und Elektrolyten auftretenden elektromotorischen Kräfte gänzlich eliminiert sind. Bei Flüssigkeitsketten, die nach dem Schema z. B.:

0,1KCl 0,01KCl 0,01HCl 0,1HCl 0,1KCl,

zusammengesetzt sind, führt die Theorie zu dem einfachen Ergebnis, daſs die elektromotorische Kraft dieser Ketten längs des Konzentrationsgefälles der beiden Elektrolyten ihren Sitz hat, und sich somit unmittelbar aus den Gasgesetzen und den Ionenbeweglichkeiten berechnen läſst. Eine Anzahl Messungen bestätigen die Richtigkeit der theoretischen Beziehungen; es sind somit so sehr verschiedene Kapitel der Physik, wie Gasgesetze und elektromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten, in innige Beziehung gesetzt worden.

Aber auch die elektromotorischen Kräfte, welche an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt ihren Sitz haben, lassen sich in ähnlicher Weise behandeln, wenigstens in Fällen, wo man es mit *unpolarisierbaren Elektroden* zu thun hat. Wie schon am anderen Orte (**89**. II. 677) auseinandergesetzt, muſs man jedem Körper einem Lösungsmittel gegenüber eine bestimmte „Lösungstension“ zuschreiben. Ein Metall vermag nun aber nur als Ion positiv geladen in Lösung gehen; es folgt daraus, daſs wenn es dem W. gegenüber auch eine Lösungstension besitzt, die nach vielen Atmosphären zählt (wie es z. B. beim Zink wahrscheinlich ist), es dennoch nur spurenweise in Lagg. gehen kann. Sobald nämlich von dem Metall etwas in das W. übergegangen ist, ladet sich das W. +, das Metall — elektrisch, und es tritt somit eine elektrostatische Gegenkraft auf, welche der weiteren Auflösung ein Ziel setzt, bevor merkbare Quantitäten in Lsg. gegangen sind. Aus der Konkurrenz der Kräfte, welche in dem osmotischen Druck, der Lösungstension und den elektrostatischen Ladungen ihre Ursache finden, lassen sich, wie Vf. durch Betrachtungen und Experimente zu zeigen sucht, nicht nur die bisher an den galvanischen Elementen beobachteten Erscheinungen und Gesetzmäſsigkeiten erklären, sondern auch neue vorher sagen. Es wird möglich, die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten u. gewisser elektrolytischer Thermoketten aus den Gasgesetzen im absoluten Maſs zu berechnen. Erstere sind bereits von V. HELMHOLTZ behandelt worden; der Vergleich der beiden Theorien führt zur VANT 'HOFF'schen Dampfdruckformel und setzt somit ihre völlige Übereinstimmung auſser Zweifel. Die Theorie von V. HELMHOLTZ ist insofern allgemeiner, als sie sich nicht auf verd. Lagg. beschränkt; sie vermag aber nicht, wie es die des Vf.'s thut, die elektromotorische Kraft der Konzentrationsströme in ihre Komponenten zu zerlegen. Schlieſslich werden eine einfache Kombination und einige diesbezügliche Messungen mitgeteilt, aus denen sich die zwischen gleich konzentrierten Lagg. zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion wirkende Potentialdifferenz ergiebt, und einige Folgerungen über umkehrbare galvanische Elemente abgeleitet. (ZP. **4**. 129 bis 181. 20/8. [Mai] Physikal.-chem. Lab. Leipzig. Habilitationsschrift.) NERNST.

T. Costa, *Über die Beziehungen zwischen dem Brechungs- und Dispersionsvermögen der aromatischen Verbindungen mit gesättigter Seitenkette.* NASINI hatte gefunden, daſs jedesmal, wenn in einen aromatischen Kern gesättigte Seitenketten eintreten, das Dispersionsvermögen abnimmt, und zwar um so mehr, je mehr Kohlen-

stoffatome diese Seitenketten enthalten, während die Differenz zwischen dem gefundenen und dem nach BRÜHL berechneten molekularen Brechungsvermögen zunimmt. NASINI erachtete dies als einen Beweis gegen die Angabe BRÜHL's, daſs völlige Übereinstimmung herrschen müsse zwischen den Resultaten der Vers. und der Berechnung bei den aromatischen Verbb., welche nur C, H und O enthalten. Wenn diese Übereinstimmung nicht stattfindet, so sollte nach BRÜHL die Dispersion daran Schuld haben und nach Ausschlieſsung derselben seine Regeln vollauf gültig sein. BRÜHL fügte hinzu, daſs bei Verbb. mit nicht sehr starker Dispersion (geringer als diejenige des Zimmtalkohols) sich stets jene Übereinstimmung ergeben muſs.

Um nun die Folgerungen der Unterss. NASINI's mehr ins Licht zu setzen, hat Vf. gerade Benzol- und Naphtalinderivate mit gesättigter Seitenkette studiert, welche letztere reich an C war (Amylgruppe). Zweck der Untersuchung war es, zu erfahren, ob es Verbb. mit geringerer Dispersion als diejenige des Zimmtalkohols gebe, die doch den Gesetzen BRÜHL's nicht folgen. Es wurden in dieser Richtung die folgenden Verbb. untersucht: *Diisoamylbenzol*, *Amylthymol*, *Amyleugenol*, *Diamylresorcin*, *Amyl-α-naphtol* und *Amyl-β-naphtol*. Unter diesen waren die drei ersteren bereits bekannt. Für das Amyleugenol fand indessen Vf. den K. 300,6—301,7° (korr.) unter 746,5 mm Druck, während CAHOURS (Cr. 84. 151. 1195) 283—285° angegeben hatte. Die anderen Verbb. wurden zum ersten Male vom Vf. dargestellt. *Diamylresorcin*, $C_{16}H_{26}O_2$, kryst. gut, ist in h. W. ll., in k. W. wl. (F. 47°). *Amyl-α-naphtol*, $C_{10}H_7(OC_5H_{11})$, ist eine farblose Fl. vom korr. K. 317—319° (unter Zers.) unter 741,9 mm Druck, welche am Lichte rasch gelb und später dunkelrot wird. *Amyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7(OC_5N_{11})$, färbt sich noch leichter, als das Isomere. Es bildet eine Fl. vom K. (unter Zers.) 323—326° (korr.) unter 759,3 mm Druck.

Die Brechungsindizes dieser Verbb. wurden mit Hilfe der kleinsten Ablenkungen bestimmt, und zwar in Beziehung auf die Linien α, β und γ des H-Spektrums und auf die Linien von Na, Thallium und Lithium. Vf. hat bestätigt gefunden, was NASINI ausgesagt hatte. Amylthymol, dessen Dispersionsvermögen etwa gleich dem des Zimmtalkohols ist, zeigt eine Differenz von 2,7 (Formel I), resp. von 1,11 (Formel II) zwischen den berechneten und gefundenen Werten. Amyleugenol und Diamylresorcin haben ein kleineres Zerstreuungsvermögen als der Zimmtalkohol, und trotzdem differiert ihr gefundenes Molekül-Refraktionsvermögen von dem berechneten um einen Betrag, der $1^1/_2$-, resp. einmal demjenigen einer doppelten Bindung äquivalent ist, je nachdem man die Formeln mit n oder n^2 anwendet. Die Amyläther der Naphtole, welche ein viel kleineres Dispersionsvermögen haben als die Naphtole und deren niedere Homologen, entfernen sich noch mehr als diese von den BRÜHL'schen Regeln. In der folgenden Tabelle sind die Hauptresultate der Unterss. des Vfs. aufgeführt. Hier bedeuten R_α und R'_α die nach BRÜHL berechneten Werte. Für die Dispersion ist als Maſs der von dem GLADSTONE'schen Ausdruck $\frac{\mu_\alpha - \mu_\gamma}{\delta}$ ge-

Verbindung	D_4	t	Brechungsindex μ_α	$p\frac{\mu_\alpha - 1}{\delta}$	R_α	Differenz	$p\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2 + 2)\delta}$	R'_α	Differenz	$\frac{\mu_\alpha - \mu_\gamma}{\delta}$
Diisoamylbenzol	0,87446	15,2°	1,49317	122,9	121	1,9	72,46	72,06	0,4	0,01452
Amylthymol	0,90346	14,15°	1,48831	118,9	116,2	2,7	70,19	69,08	1,11	0,01436
Amyleugenol	0,97291	14,8°	1,50856	122,32	118,8	3,52	71,76	70,36	1,40	0,01572
Diamylresorcin	—	10,1°	1,50136	130,55	126,6	3,95	76,88	75,22	1,67	0,01383
Amyl-α-naphtol	1,00689	14,2°	1,56404	119,88	113,2	6,68	69,13	66,40	2,73	0,02337
Amyl-β-naphtol	1,01555	12°	1,57032	120,18	113,2	6,98	69,17	66,40	2,76	0,02415

lieferte Wert genommen worden. Vf. giebt aber im Originale auch die nach neueren Formeln von KETTELER berechneten Werte für die Dispersion an.

Zum Schlusse hat Vf. noch das molekulare Gefrierpunktserniedrigungsvermögen dieser Verbb. in Benzollösungen ermittelt, wobei stets die Resultate etwas zu hoch ausfielen. Am besten war noch die Übereinstimmung bei den beiden Naphtoläthern. (Gz. **19**. 478—98. 1/8. Rom. Chem. Inst.) BORNTRÄGER.

J. A. Le Bel, *Über den Mangel des Rotationsvermögens in den Salzen substituierter Ammoniake.* Man weifs, dafs die Reihenfolge, in welcher man die Substitutionen in dem Ammoniakmolekül vornimmt, weder auf die Natur des entstehenden Amins noch dessen Salz von Einfluſs ist. Diese Thatsachen erklären sich auf zwei Weisen: Entweder wandelt sich das Mol. des Ammoniaksalzes um in dem Maſse, wie man damit Substitutionen vornimmt, oder die substituierten Radikale können unter sich den Platz wechseln. Jedoch wenn auch das Ammoniakmolekül sich veränderte, so würde man, vorausgesetzt, dafs die verschiedenen Radikale eine feste Stellung hätten, doch in einem Körper von der Form, ClNHRR'R'', ein Rotationsvermögen finden, denn es ist undenkbar, dafs die Radikale Cl, H, R, R' und R'' in derselben Ebene liegen. Vf. hat nun einen erfolglosen Vers. mit Methyläthylpropylammoniumchlorid gemacht und meint daher, dafs die Hypothese von der Beweglichkeit der Radikale unter sich allein berechtigt sei. Die Annahme einer beweglichen Verb. von HCl mit NRR'R'' würde nicht ausreichen, die Thatsachen zu erklären. (BPar. [3.] **2**. 305. 20/9.) SACHSSE.

Heinrich Biltz und **Viktor Meyer**, *Über die Dampfdichtebestimmung einiger Elemente und Verbindungen bei Weifsglut.* Die von den Vff. erhaltenen Resultate sind bereits früher (**89**. I. 531) mitgeteilt; es ist daher hier nur über die von ihnen benutzten Apparate noch Einiges nachzutragen. Die Bestimmungen wurden nach dem Gasverdrängungsverfahren angestellt; als Verdampfungsgefäfs diente eine innen u. aufsen glasierte Porzellanbirne. Da hiermit bei so hohen Temperaturen (1600—1700°), wie sie von den Vff'n. nach dem von NILSON und PETTERSON angegebenem Verfahren mittels eines PERROT'schen Ofens erreicht worden sind, noch nicht gearbeitet wurde, so überzeugten sich Vff. zunächst, dafs auch unter diesen Bedingungen die Porzellangefäfse, trotzdem sie merklich erweichten, weder ihr Volum ändern, noch für die Flammengase durchlässig werden. Gasbüretten wurden in der beigezeichneten Form verwendet. Die Einstellung der Sperrfl. (W.) wurde teils durch Heben oder Senken des Kugelteils, teils durch Saugen erreicht. Die Büretten standen mittels eines engen Bleirohrs mit der Porzellanbirne in Verb., welches vermöge seiner Biegsamkeit die Handhabung sehr erleichterte. Um die Temperatur des abgelesenen Gasvolums konstant zu erhalten, wurde durch das Mantelgefäfs im starken Strome Kühlw. geleitet. Die Temperaturmessungen geschahen auf luftthermometrischem Wege, wobei in bekannter Weise die Birne als Pyrometer diente; es wurde das bei der Erwärmung verdrängte

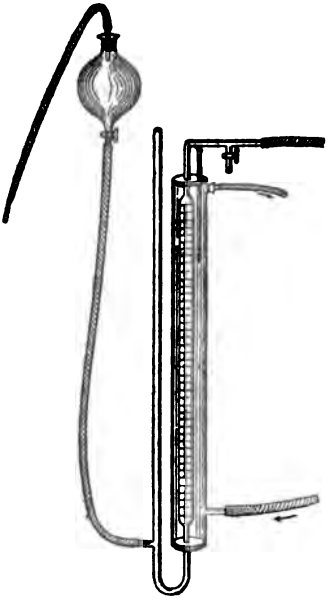


Fig. 69.

Luftvolum in der Bürette unter Atmosphärendruck gemessen. Da bei den angewendeten hohen Temperaturen im Apparate nur noch etwa 15% der ursprünglich vorhandenen Luft enthalten sind, so kann natürlich die Temperaturmessung keinen hohen Anspruch auf Genauigkeit machen; auch auf absolute Reinheit und Trockenheit der Birne mufste besonders geachtet werden, da die geringsten Spuren von Feuchtigkeit sehr bedeutende Fehler hervorgebracht hätten. (ZP. **4**. 249—69. 20/8. Göttingen. NERNST.

E. Mathias, *Verdampfungswärme der Kohlensäure in der Nähe des kritischen Punktes.* Vf. hat mittels der von ihm früher (**88**. 707) ausgearbeiteten Nullmethode, bei welcher die bei der Verdampfung eines verflüssigten Gases absorbierte Wärme durch die bekannte Wärmetönung, welche Beimischung von Schwefelsäure zum W. des Kalorimeters erzeugt, gerade kompensiert wird, die Verdampfungswärme der CO_2 bei Temperaturen von 6,65° bis 30,82° gemessen. Für die in der fl. CO_2 enthaltene Luft wurde eine Korrektion angebracht.

t	Cal. gef.	Cal. ber.	t	Cal. gef.	Cal. ber.
6,65°	50,76	51,05	28,13	19,35	18,34
12,35	44,97	45,23	29,85	14,40	11,64
16,46	39,92	40,30	30,59	7,26	7,01
22,04	31,80	32,00	30,82	3,72	4,61.
26,53	22,50	22,80			

Die in der dritten Kolumne befindlichen Werte sind nach der Formel:

$$L' = 118{,}485(31-t)-0{,}4707(31-t)^2$$

berechnet; dieselbe ist mit Hilfe der Beziehung abgeleitet, welche nach CLAPEYRON und CLAUSIUS zwischen Verdampfungswärme L, dem Differentialquotienten des Dampfdruckes nach der Temperatur und der D. der Fl. und des Dampfes besteht. Er wird somit durch die Messungen des Vf.'s obige Formel und damit auch die angedeutete Folgerung der mechanischen Wärmetheorie befriedigend verifiziert u. gleichzeitig das sehr bemerkenswerte Resultat gewonnen, dafs *beim kritischen Punkt die Verdampfungswärme Null wird.* (Cr. **109**. 470—73. [16/9.*] Paris.) NERNST.

M. Bellati u. **S. Lussana**, *Über die spezifischen Wärmen und die Umsetzungswärmen der Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers.* Die Vff. haben die spez. Wärme und Umbildungswärme der *Selenide* (Cu_2Se und Ag_2Se) und *Sulfüre* (Cu_2S und Ag_2S) des *Kupfers* und *Silbers* bestimmt. (AVen. [6.] **7**. 1051—59. 16/6. Padua.) BORNTRÄGER.

Max Müller, *Vorlesungsversuch für die Agrikulturchemie.* Wenn man das Absorptionsvermögen des Erdbodens für Kali- und Ammonsalze dadurch zeigen will, dafs man die Lsgg. durch eine Schicht Erdboden filtrieren läfst, so mifslingen die Versuche häufig deshalb, weil sich in der Erde Kanäle bilden, durch die die Fl. fliefst, ohne genügend mit dem Boden in Berührung zu kommen. Besser kann man die Thatsache demonstrieren, wenn man die Fl. von unten nach oben durch die Erde fliefsen läfst. Man bringt dieselbe dann in ein höher gestelltes Reservoir, aus der sie durch eine Röhre hinabfliefst, in einer mit dem Boden gefüllten vertikalen Röhre in die Höhe steigt und dann wieder durch ein gebogenes Rohr abfliefst. Durch einen eingeschalteten Kautschukschlauch mit Quetschhahn reguliert man die Geschwindigkeit des Durchflusses. Schaltet man vor und hinter dem Rohr mit Erde Kugelröhren ein, in denen sich etwas rotes Lackmuspapier befindet, so wird letzteres durch eine durchfliefsende Potaschelsg. ehe sie in den Boden tritt, gebläut, dagegen durch dieselbe Fl., nachdem sie den Boden durchflossen und ihr Kaliumcarbonat abgegeben hat, nicht geändert. Als Boden zur Füllung der Röhre benutzt man humusarmen, etwas lehmigen, nicht zu stark gedüngten Sandboden. Die Versuchslsgg. enthalten am besten im Liter, bezw. 1,5 g Kaliumcarbonat, 1,5 g Natriumphosphat, 0,1 g Ammoniumsulfat. (ZAng. 1889. 501—2. Braunschweig.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

M. Gläser und **Th. Morawski**, *Über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung.* Schon bei gelindem Erwärmen von Glycerin mit Bleisuperoxyd bei Ggw. von Ätzkali in wss. Lsg. findet Entwickelung von Wasserstoff statt, und es entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 3O = H_2 + 3CH_2O_2$$

Ameisensäure. Gleiches Verhalten zeigte Äthylenalkohol, und ergab sich aus den quantitativen Verss., daſs der Prozeſs zwar nicht vollkommen quantitativ verläuft, jedoch die durch Nebenprozesse zers. Glycerinmengen, resp. Äthylenalkoholmengen unbedeutend sind. Statt Kalilauge läſst sich auch gelöschter Kalk anwenden, wobei aber die Rk. besonders bei Äthylenalkohol eine langsamere ist. Der bei letzterem überhaupt langsamer verlaufende Vorgang ist analog folgender:

$$\begin{matrix} H-CH.OH \\ H-CH.OH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = H_2 + \begin{matrix} HCO_2H \\ HCO_2H \end{matrix}$$

Bei vorläufiger Prüfung anderer Substanzen auf ihr Verhalten, unter den erwähnten Umständen Wasserstoff abzugeben, zeigte sich das gleiche bei den Substanzen Erythrit, Mannit, Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Inulin und Gummi arabicum, und behalten sich Vff. das nähere Studium der hierbei stattfindenden Vorgänge vor. (MCh. **10**. 578—84. Juli. [4/7.] Bielitz. Lab. der k. k. Staatsgewerbeschule.) WACHTER.

J. Hamonet, *Neue Methode zur Darstellung der β-Ketonsäureäther der fetten Reihe.* Die Methode gründet sich auf zwei vom Vf. bereits früher hervorgehobene Thatsachen, nämlich auf die Verb. von Eisenchlorid mit Säurechloriden (**88**. 1433) und auf die Zers. dieser Verbb. durch absoluten A. Man erhält diese metallorganischen Verbb. $RCORCOClFeCl_2$, indem man 2 Mol. Säurechlorid mit ungefähr 1 Mol. sublimiertem $FeCl_3$ behandelt. Durch Behandlung der Verb. mit W. entsteht CO_2 und HCl, behandelt man statt mit W. mit absolutem A., so unterbleibt die CO_2-Entwickelung, und es bildet sich eine Verb., welche an Stelle von Cl in der metallorganischen Verb. die Oxäthylgruppe OC_2H_5 enthält.

α-Propionylpropionsäureäthyläther entsteht bei Behandlung des Propionylchlorids mit Eisenchlorid und dann mit A. als farblose, bewegliche Fl. von ätherartigem Geruche. K. 196—197°, D_0. 0.9987, Zus. $C_8H_{14}O_3$. HELLON und OPPENHEIM haben diesen Ä. durch Einw. von Na auf Propionsäureäther bereits dargestellt und einen etwas abweichenden K., sowie D. gefunden (199° und 0,9948). *α-Butyrylbuttersäureäthyläther* in derselben Weise aus Butyrylchlorid dargestellt, ist eine farblose Fl., die nach Butyron riecht. K. 217—219°, D_0. 0,9713, Zus. $C_{10}H_{18}O_3$. *α-Heptoylheptylsäureäthyläther* aus Heptoylchlorid erhalten, etwas nach Önanthol riechend, K. 290—292°, D_0. 0,9167, Zus. $C_{16}H_{30}O_3$.

Vf. untersucht, ob die erwähnten metallorganischen Verbindungen die Formel $RCORCOClFeCl_2$ oder die Formel $RCH_2CO\overset{R}{>}CH.COClFeCl_2$, bez. $R.CH_2.COH\overset{R}{>}C.COClFeCl_2$, haben. Im ersteren Falle wären die Ä. je nach der Zus. des angewandten Säurechlorid $\gamma\delta\eta$ etc. Ketonsäureäther, im letzteren werden sie immer β-Ketonsäuren entsprechen. Der Acetylessigsäureäther ist ein β-Ketonsäureäther, und der Butyrylbuttersäureäther muſs nach allen seinen Rkk. ihm an die Seite gestellt werden. Wirft man in ihn etwas Na, so findet lebhaft H-Entwickelung statt, und es bildet sich wie bei dem Acetylessigsäureäther eine Na-Verb., auf welche man Jodalkyle oder Säurechloride einwirken lassen kann. Bei Einw. von Alkalien entsteht CO_2 und Butyron. Die Säure, welche dem Butyrylbuttersäureäther entspricht, ist also sehr un-

beständig. Da man nun weiſs, daſs die α-Ketonsäuren (Brenztraubensäure), die γ-Ketonsäuren (Lävulinsäure) und die δ-Ketonsäuren wie die Acetylbuttersäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, im freien Zustande sehr beständig sind, während die β-Ketonsäuren (Acetylessigsäure) nur im ätherifizierten Zustande beständig sind, so muſs man daraus schlieſsen, daſs der Butyrylbuttersäureäther hierhin gehört.

Von den Säurechloriden, welche eine Seitenkette enthalten, lieſs Vf. zunächst das Isobutyrylchlorid auf Eisenchlorid einwirken, wobei indes die Erscheinung eine andere als bei den normalen Säurechloriden war. Es entwickelte sich nicht nur HCl und CO_2, sondern auch CO und ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, während das Eisenchlorid zum Teil reduziert wurde. Da die Vereinigung der beiden Mol. Säurechlorid an dem der COCl-Gruppe benachbarten C-Atome stattfindet, so glaubte Vf., daſs die Ggw. nur eines mit diesem C-Atome verbundenen H im Isobutyrylchlorid, $(CH_3)_2.CH.COCl$, die Ursache des verschiedenen Verhaltens zwischen ihm und den normalen Säurechloriden sein könne. Um diese Annahme zu prüfen, wurde ein Isovalerylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2.COCl$, aus einer schwach drehenden Säure dargestellt und mit Eisenchlorid zur Rk. gebracht. Dieselbe verlief hier wie bei den normalen Chloriden und lieferte Valerylvaleriansäureäthyläther, $C_{12}H_{22}O_3$. Diese Resultate bestätigen das, was oben über die Stellung der KW-stoff-Gruppe gesagt wurde, an welche das zweite Mol. des Säurechlorids gebunden wird. Wenn diese Bindung an jedem anderen C-Atome stattfände auſser an dem, welches die α-Stellung einnimmt, so sehe man nicht ein, weshalb solche Verschiedenheiten in dem Verhalten der verschiedenen Säurechloride stattfinden sollten. Der Vf. zeigt, daſs wenn der in α-Stellung befindliche C tertiärer Kohlenstoff $\equiv CHCOCl$ ist, die Bindung in einer noch nicht bestimmbaren Weise stattfindet, jedenfalls mit höherer Kondensation verbunden ist, wie z. B. bei dem Isobutyryl. Ist aber der Kohlenstoff sekundär CH_2COCl, so findet die Bindung statt sowohl bei normalen als anormalen Säurechloriden.

Da zwei Mol. desselben Säurechlorids bei Ggw. von Eisenchlorid aufeinander wirken, so lag der Gedanke nahe, den Vers. mit zwei verschiedenen Säurechloriden zu machen, um gemischte Ketone oder β-Ketonsäureäther zu erhalten. Der erste Vers. wurde mit Heptoylchlorid u. Butyrylchlorid angestellt, lieferte aber keine entscheidenden Resultate. Der zweite Vers. mit Propionylchlorid u. Butyrylchlorid zeigt indes bestimmt, daſs die Synthese eines gemischten Ketons und eines gemischten β-Ketonsäureäthers auf diesem Wege möglich ist. Es wurde Äthylpropylketon, $CH_3.CH_2.COCH_2.CH_2.CH_3$, u. Propionylbuttersäureäthyläther, eine farblose, schwach nach Butyron riechende Fl. gewonnen. (BPar. [3.] **2**. 334—47. 20/9.) SACHSSE.

A. Haller und **L. Barthe**, *Synthesen mittels Cyanessigsäureäther, Cyanbernstein- und Cyantricarballylsäureäther.* Die Mitteilung ist wesentlich eine Wiederholung der früher (**88**. 893) angeführten Thatsachen. Wir haben nur folgendes nachzutragen. Überläſst man eine mit HCl gesättigte Lsg. des Cyanbernsteinsäureäthers in absolutem A. sich selbst, so scheidet sich Chlorammonium ab. Man verdampft die Fl., sobald dieser Nd. sich nicht mehr vermehrt, und wäscht den Rückstand mit Sodalsg. Das bleibende Öl wird in Ä. aufgenommen und schlieſslich unter geringem Drucke destilliert. Der gröſste Teil desselben geht unter 15 mm bei 156—158° oder unter 750 mm bei 267° (korr.) über und besteht aus dem Äthenyltricarbonsäureäther $C_{11}H_{12}O_6$, welcher sich bildet nach:

$$COC_2H_5.CH_2.CH{<}\begin{matrix}CN\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2HCl = H_4NCl + C_2H_5Cl + CO_2.C_2H_5.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2.$$

Der Ä. ist wahrscheinlich identisch mit dem von BISCHOFF durch Behandlung des Na-Malonsäureäthers mit Monochloressigsäureäther erhaltenen. (An. [6.] **17**. 281—88. Oktober.) SACHSSE.

H. J. Wheeler und **B. Tollens**, *Über die Xylose oder den Holzzucker, eine zweite Pentaglykose.* Der kürzeren über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeit (**89.** I. 840) haben Vff. noch eine ausführlichere Mitteilung folgen lassen, aus welcher wir noch einiges nachtragen. Die Xylose bildet schöne weiße Nadeln, den F. fanden Vff. wie KOCH (**87.** 408) bei 144—145°, während Arabinose unter denselben Umständen erst bei 154—157° schm. Die Formel der Xylose ist die einer Pentaglykose $C_5H_{10}O_5$, ihr $\alpha_D = 18—19°$, doch zeigt sie starke Birotation, denn 5 Minuten nach der Auflösung war sie $4^1/_2$ mal so stark als nach 16 Stunden, nämlich $\alpha_D = 85{,}86°$. Augenscheinlich ist die nach 5 Minuten gefundene Birotation noch nicht das Maximum, welches nach der Rechnung gegen 100° liegen muſs. Schleimsäure u. Zuckersäure entstehen durch Oxydation der Xylose nicht. Erwärmt man eine Spur Xylose mit einem Gemenge von gleichen Teilen Salzsäure, D. 1,19, und W. und etwas Phloroglucin, so tritt allmählich ein schönes Kirschrot auf, welches sich einige Min. hält, worauf die Fl. trübe und dunkel wird.

Die Formel des Phenylxylosazons ist, wie bereits in dem früheren Referat hervorgehoben, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, was auf eine Pentaglykose stimmt. Um indes gröſsere Sicherheit über die Formel der Xylose zu gewinnen, wurde noch das RAOULT'sche Gefrierverfahren angewandt, welches ebenfalls die Formel $C_5H_{10}O_5$ bestätigte.

Da vor einiger Zeit (**88.** 1606) KILIANI das Verhalten der Arabinose beim Erhitzen mit Salpetersäure untersucht und Arabonsäure, sowie Trioxylglutarsäure erhalten hat, war es interessant, auch die Xylose derselben Operation zu unterwerfen. Die Ausbeute an Kalksalzen, in welche die gewonnenen Säuren übergeführt wurden, war allerdings sehr gering, indes lieſs sich doch die Ggw. von trihydroxyglutarsaurem und von trihydroxybuttersaurem Calcium feststellen. Die Entstehung von Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, befindet sich in völligem Einklang mit der Formel $C_5H_{10}O_5$ der Xylose, denn diese Säure verhält sich zur Xylose wie die Zuckersäure zur Dextrose. Wahrscheinlich entsteht sie aus zuerst gebildeter Xylonsäure ($C_5H_{10}O_6$) dem Analogon der Arabonsäure. Zugleich entsteht unter CO_2-Abspaltung die Trihydroxybuttersäure. (ZRüb. 1889. 848—59.) SACHSSE.

H. J. Wheeler und **B. Tollens**, *Untersuchungen über das Holzgummi.* Das Rohmaterial, aus welchem Vff. die Xylose (s. o.) herstellten, das Holzgummi aus Buchenspänen, haben sie im Verlaufe der Arbeit ebenfalls genauer untersucht. Die Zus. entsprach der Formel $C_6H_{10}O_5$. Das Rotationsvermögen in einer mittels 2%iger Natronlauge hergestellten Lsg. war — 69,62°. Beim Destillieren des Holzgummis mit Schwefelsäure bildete sich Furfurol, und beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure trat, wenn auch etwas langsamer als bei Xylose, dieselbe kirschrote Färbung hervor, welche für Xylose und Arabinose charakteristisch ist. Auch aus Tannenholz wurde etwas Holzgummi erhalten, welches diese Rk. gab, wenn auch nicht so schön wie das Buchenholzgummi. Beim Destillieren des Tannenholzgummis wurde Furfurol erhalten, und der daraus erhaltene Zucker zeigte nach längerer Zeit $\alpha_D = 18{,}69$, eine Zahl, die befriedigend mit der für Xylose aus Buchenholzgummi übereinstimmt. Auch der F. des aus der Tannenholzxylose dargestellten Osazons war derselbe wie der des Osazons aus Buchenholzxylose, und es hat sich also mit Bestimmtheit ergeben, daſs die aus Tannenholz gewonnene Substanz wenigstens zum gröſsten Teile wirkliches Holzgummi ist, denn die Bildung von Xylose durch Hydrolyse ist völlig gelungen.

Aus Jute zieht Natronlauge nur wenig Holzgummi aus, weshalb die direkte Hydrolyse der Jute versucht wurde. Der erhaltene Zucker zeigte in bezug auf Drehungsvermögen, Furfurolbildung, Farbenreaktion mit Phloroglucin und Salzsäure, F. des Osazons und Unterbleiben von Schleimsäurebildung hinreichende Übereinstimmung mit Xylose, um seine Identität mit dieser aussprechen zu können.

Nachdem festgestellt war, daſs Xylose und Arabinose die beschriebene rote Rk.

mit Phloroglucin liefere, war es von Wert, zu prüfen, ob man die Ggw. dieser Pentaglykosen in gemengten Materialien auf diese Weise sicher entdecken kann. Man mischt gleiche Volume reiner von Salpetersäure freier Salzsäure vom D. 1,19 und W. und setzt dann etwas mehr käufliches Phloroglucin zu, als sich beim Schütteln l. Das fertige Reagens darf sich weder beim Erwärmen, noch beim Stehen rot färben. Letzteres ist besonders der Fall, sobald eine Spur Salpetersäure vorhanden ist. Das nicht gar zu lange vorrätig gehaltene Reagens giebt mit Xylose und Arabinose beim Erhitzen bis nahe zum Kochen eine schöne kirschrote Färbung, welche nach einigen Minuten unter Trübung und Grünfärbung verschwindet. Rk. wurde erhalten bei den Arabinose liefernden Stoffen: Arabinose, Gummi arabic., Kirschgummi, Traganthgummi, Bierträber, Weizenkleie, ausgelaugte Diffusionsschnitzel, Rübenmark, Quittenschleim und bei den Xylose liefernden Stoffen: Xylose, Jute, Holzgummi aus Buchen- und Tannenholz, Bierträber, Tannenholz. Galaktose und Dextrose geben keine besondere Färbung, Lävulose und solche gebende Stoffe, wie Rohrzucker, Raffinose, dagegen geben eine gelbliche bis bräunliche, bald sich trübende Lsg., so daſs sogar die rote Rk. durch beigemengte Pentaglykose verdeckt werden kann.

Es ist nicht überflüssig, zu bemerken, daſs das Holzgummi und die Xylose jedenfalls verschieden von den daneben vorkommenden Stoffen des Holzes sind, welche sich mit dem Phloroglucinreagens in der Kälte rot färben und sich hierbei nicht l., d. h. von den Lignin genannten Substanzen. (ZRüb. 1889. 860—68.) Sachsse.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Acetylderivate der Cellulose.* Unter Benutzung der von Franchimont (Cr. **92**. 1053) angegebenen und kürzlich von Erwig und Koenigs (**89**. II. 250) bei der Dextrose angewandten Methode der Acetylierung in Ggw. von Zinkchlorid an Stelle von Natriumacetat haben Vff. die Acetylderivate der Cellulose untersucht. Essigsäureanhydrid wird zum K. erhitzt, etwas Zinkchlorid darin gel. und reine Baumwolle in kleinen Mengen zugefügt. Das erhaltene Prod. gab bei der Elementaranalyse und bei der Verseifung Zahlen, welche auf Pentacetylcellulose stimmen. Vff. behalten sich die weitere Untersuchung des Körpers vor. (ChN. **60**. 163—64. London. 19/9.) Bodländer.

L. Hugounenq, *Untersuchungen über gechlorte Anisole.* Man kannte bisher nur drei Chlorderivate des Anisols, zwei Monochlorderivate (o- und p-) und das Pentachlorderivat. Vf. beschreibt nun noch folgende, daswischen liegende Prodd. 1. *Dichloranisol.* Anisol verbindet sich mit Cl unter Wärmeentwickelung und leichter Rotfärbung. Nimmt man die Rk. in einem von k. W. umgebenen Gefäſse und in der Dunkelheit vor, so erhält man das Dichloranisol, indem man in 432 g (4 Mol.) Anisol einen langsamen Cl-Strom leitet, bis das Gewicht der M. 680 g erreicht. Die Fl. wird mit alkal. W. gewaschen und dann in Ggw. von Pottasche im überhitzten Dampfstrom bei 180° destilliert. Diese Behandlung hat den Zweck, eine Substanz zu entfernen, welche in der Kälte der Einw. von Alkalien widersteht und sich bei der Dest. unter HCl-Entwickelung zers. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Prod. wird der fraktionierten Dest. unterworfen, wobei man das zwischen 230—237,5° übergehende auffängt. Das Destillat bleibt leicht überschmolzen, kommt aber zum Krystallisieren, wenn man einige Krystalle von anderen erstarrten Prodd. einwirft. Die Krystalle werden dann abgesaugt, abgepreſst und dann aus A. umkrystallisiert. Sie schm. vollkommen rein bei 27—28°. Aus den alkoh. Mutterlaugen krystallisieren groſse Dichloranisolkrystalle, welche dem orthorhombischen Systeme angehören. Das Dichloranisol, $C_6H_3Cl_2OCH_3$, siedet bei 232—233° unter 743 mm und bei 125° unter 10 mm, es ist in W. unl., ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Durch kurzes Kochen mit alkoh. Natron wird es teilweise zers. Durch Einw. von HJ entsteht Jodmethyl und gewöhnliches Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2.OH$ 1, 2, 4, woraus für das Dichloranisol auch dieselbe Stellung der Gruppen $O.CH_3.Cl.Cl$ folgt.

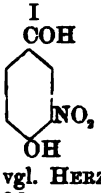
Dichlornitroanisol erhält man leicht, indem man Dichloranisol nach und nach in abgekühlte rauchende Salpetersäure einträgt und dann in W. gießt. Es setzt sich ein Öl ab, welches erstarrt und aus A. umkrystallisiert, gelbgrünliche, bei 43,5° schm. Nadeln bildet. Es ist eine Mononitroverb.

Trichloranisol. Man leitet in abgekühltes Anisol so lange Cl ein, bis die M. erstarrt. Die Verb. $C_6H_2Cl_3O.CH_3$ schm. bei 60,5°, ist unl. in W., l. in A. Ä. etc., sie verflüchtigt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur und sd. unter 738,2 mm bei 240° unter leichter Zers. Gegen Natron in alkoh. Lsg. ist die Trichlorverb. beständig. Durch HJ wird sie in gewöhnliches Trichlorphenol (F. 66°) umgewandelt woraus sich für die Gruppen $OCH_3.Cl.Cl.Cl$ im Trichloranisol die Stellung 1, 2, 4, 6 ergiebt. Durch Einw. von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man die Nitroverb. $C_6HCl_3(NO_2)OCH_3$ 1, 2, 4, 6, 3 in weißlich gelben, bei 48,5° schm. Nadeln. Durch Einw. bei einer Temperatur von 70—75° entsteht aber die Dinitroverb. $C_6Cl_3(NO_2)_2OCH_3$. 1, 2, 4, 6, 3, 5, welche bei 90—91° schm.

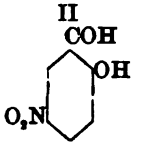
Tetrachloranisol. Chlor reagiert energisch auf Anisol bis zur Bildung der Tetraverb., dann läßt die Einw. nach, und man muß, um höhere Prodd. zu gewinnen, einen großen Überschuß von Cl anwenden. Um die M. flüssig zu erhalten, erhitzt man auf 60° bei Ggw. von 5—6% Jod. Unterwirft man 108 g Anisol der Einw., so unterbricht man den Cl-Strom, wenn das Gewicht auf ungefähr 175 g angewachsen ist. Beim Umkrystallisieren des Prod. aus A. erscheinen zwei Krystallformen, harte lange Nadeln und ein Magma von feinen, verwachsenen Nadeln. Letztere, die sich in größerer Menge bilden, bestehen aus der Tetraverb. $C_6HCl_4.OCH_3$. Dieselbe ist unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. etc., sie siedet unter 745,85 mm bei 278° unter Zers. Durch alkoh. Natron wird die Verb. angegriffen, durch HJ entsteht zwischen 130 bis 150° ein neues Chlorphenol, das normale Tetrachlorphenol, C_6HCl_4OH, welches Vf. weiter untersuchen wird.

Pentachloranisol. Wie oben bemerkt, entsteht diese Verb. zugleich mit der Tetraverb., von welcher sie durch ihre geringere Löslichkeit in k. starkem A. getrennt werden kann. Die Pentarverb. krystallisiert in langen, harten, bei 107—108° schm. Nadeln, ll. in Ä. Chlf. etc., sie siedet unter 745,45 mm bei 289° unter Zers. Jodwasserstoffsäure giebt das bekannte, bei 186° schm. Pentachlorphenol. (BPar. [3.] **2**. 273—80. 20/9.) SACHSSE.

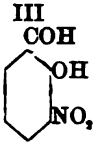
Ferd. Tiemann, *Über die mononitrierten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther.* Von den zehn durch die Theorie angezeigten mononitrierten Oxybenzaldehyden sind fünf bekannt, denen die folgenden Strukturen zukommen:



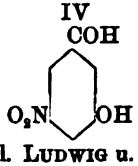
F. 142°, vgl. HERZFELD **B. 10.** 1269.



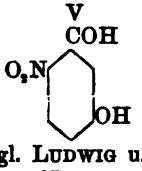
F. 126°, vgl. v. MILLER **87.** 1031.



F. 110°, vgl. v. MILLER **87.** 1031.

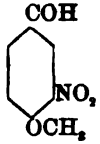


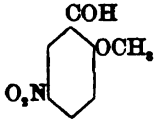
F. 128°, vgl. LUDWIG u. TIEMANN **B. 15.** 3052.

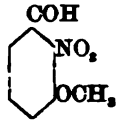


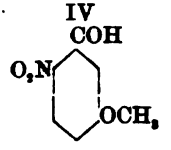
F. 166°, vgl. LUDWIG u. TIEMANN **B. 15.** 3052.

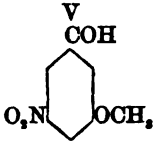
Von den zehn mononitrierten Methoxybenzaldehyden sind die folgenden sechs bekannt:

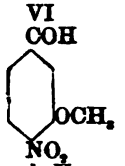
I 
F. 83,5°, vgl. Einhorn u. Grabfield **88**. 367.

II 
F. 89—90°, vgl. Schnell B. **17**. 1382.

III 
F. 102°, vgl. Rieche folgendes Referat.

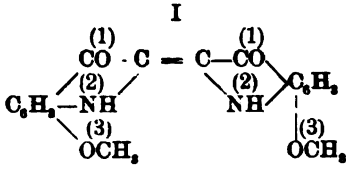
IV 
F. 83°, vgl. Ludwig und Tiemann B. **15**. 3052.

V 
F. 104°, vgl. Rieche folgendes Referat.

VI 
F. 63°, vgl. Ulrich B. **18**. 2571.

(B. **22**. 2339—47. Berlin. [27/5.*].) Bodländer.

Friedrich Riechе, *Über die vier isomeren Nitro-m-methoxybenzaldehyde.* Die Struktur dieser Verbb. war bisher noch nicht sicher ermittelt, und Vf. hat deshalb auf Veranlassung von Tiemann (vergl. das vorstehende Referat) deren Studium wieder aufgenommen. Nach den Vorschriften von Tiemann und Ludwig (B. **15**. 2043) wurde vom Benzaldehyd ausgehend durch successives Nitrieren, Amidieren, Diazotieren, Hydroxylieren und Methylieren m-Methoxybenzaldehyd, F. 230°, dargestellt. Bei vorsichtiger Nitrierung gab derselbe drei bei bezw. 102°, 83° und 104° schm. Mononitroderivate. Der bei 102° schm. Aldehyd bildet ein Aldoxim von F. 170°, ein Phenylhydrazon vom F. 134° und eine Benzoësäure vom F. 251°. Letztere wird durch Erhitzen mit NH_3 auf 180° entmethyliert und es entsteht die entsprechende Amidobenzoësäure, aus der beim Kochen mit KOH die von Griess (B. **11**. 1734) als (v)-o-Nitro-m-oxybenzoesäure erkannte Verb. gebildet wird; dadurch ergiebt sich, daſs der bei 102° schm. Aldehyd ein (v)-o-Nitro-m-methoxybenzaldehyd ist. Derselbe giebt, in Aceton gel. und mit NaOH vers., den Dimethoxyindigo von Struktur I. Der bei 83° schm. Aldehyd liefert unter Einw. von Aceton und Natronlauge einen indigoartigen Farbstoff, muſs also die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Aldehydgruppe haben; da sich von dem m-Methoxybenzaldehyd nur zwei isomere Orthonitroderivate ableiten, von denen der (v)-o-Nitro-m-methoxybenzaldehyd die bei 102° schm. Verb. ist, so muſs der bei 82° schm. Körper (s)-o-Nitro-m-methoxybenzaldehyd sein. Derselbe giebt ein Aldoxim, F. 152°, ein Phenylhydrazon, F. 154°, und eine Benzoësäure, F. 132—133°.

I 

Da kein weiterer Aldehyd, der die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Aldehydgruppe hat, entstehen kann, u. da, wie nachstehend erwiesen, der p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd ganz andere Eigenschaften zeigt als der bei 104° schm., bei der direkten Nitrierung des m-Methoxybenzaldehyds entstehende Körper, so muſs dieser (s)-m-Nitro-m-methoxybenzaldehyd sein. Dessen Aldoxim hat F. 148°, das Phenylhydrazon 126°, die Benzoësäure fängt bei 225° an zu sublimieren und schm. bei 233°. Zur Darstellung des p-Nitro-m-methoxybenzaldehyds hat Vf. sowohl den von Ulrich (DRP. 32919 vom 27/11. 1889) als auch den von Landsberg (**87**. 75) vorgeschlagenen Weg geprüft und die Zwischenprodd. untersucht. Beide Verfahren liefern denselben

Körper, das LANDSBERG'sche aber auf kürzerem Wege. Von den Zwischenprodd. des ULRICH'schen Verfahrens hatte die m-Oxyzimmtsäure F. 191°, der m-Methoxyzimmtsäuremethyläther ist ein dickflüssiges Öl, der m-Oxyzimmtsäuremethyläther hat F. 85°, der Dinitromethyl-m-cumarsäuremethyläther hat F. 177—178°, die Dinitromethyl-m-cumarsäure zers. sich, ohne zu schmelzen, bei 215°, der p-Nitromethyl-m-cumarsäuremethyläther hat F. 143°, die p-Nitromethyl-m-cumarsäure hat F. 218°; die letztere Säure liefert bei der Oxydation den p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd. Dessen Aldoxim hat F. 93°, das Phenylhydrazon F. 108° u. die Benzoësäure F. 208°. (B. **22**. 2347—64. Berlin [27/5.*].) BODLÄNDER.

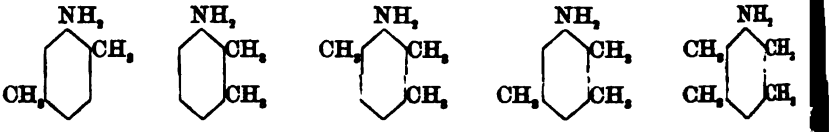
L. Ilosvay de N. Ilosva, *Über die Einwirkung einiger reduzierender und oxydierender Körper und des Lichtes auf benzolsulfonsaures Azo-α-naphtylamin.* Dieser Farbstoff entsteht nach der Rk. von GRIES bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfanilsäure und Naphtylamin und wird von reduzierenden Stoffen verändert, worauf Vf. indes nicht weiter eingeht, da die oxydierenden Wirkungen für ihn gröfseres Interesse darbieten. Durch Ozon wird der Farbstoff in Orangegelb umgewandelt, je nach der Menge des Ozons oder der Menge des Farbstoffes schneller oder langsamer. Wasserstoffsuperoxyd verändert an einem vor Licht geschützten Orte die durch die GRIES'sche Rk. erhaltene Färbung nicht, wohl aber am Lichte, wenn überschüssiges H_2O_2 vorhanden. Ist dieser Überschufs sehr grofs, dann tritt nicht blofs Verfärbung in Gelborange, sondern Entfärbung ein. H_2O_2 verwandelt auch Nitrite rascher in Nitrate, als Ozon. Die Lsg. des GRIES'schen Farbstoffes verfärbt sich auch ohne oxydierende Körper nur am Lichte und wird gelbbraun. Konzentriertere Lgg. geben dabei einen violetten Nd. Überschüssige salpetrige Säure färbt gelb. (BPar. [3.] **2**. 351—57. 20/9.) SACHSSE.

E. Noelting, *Untersuchung über die vom Triphenylmethan abstammenden Farbstoffe. Die Bildungsbedingungen des Fuchsins aus Anilin und seinen Homologen* sind von verschiedenen Gelehrten untersucht worden. ROSENSTIEHL und GERBER teilen diese Homologen nach der Art, wie sie sich namentlich gegen Arsensäure verhalten, in drei Kategorien ein. Sie nennen Basen erster Kategorie solche, welche allein mit Arsensäure behandelt, keine Fuchsine geben, wohl aber, wenn man sie zusammen mit Anilin oxydiert. Hierzu gehören: p-Toluidin, α-m-Xylidin, Mesidin (Cumidin), Amidotetramethyl- und Amidopentamethylbenzol. Die Basen der zweiten Kategorie sind solche, welche für sich kein Fuchsin geben, wohl aber bei gleichzeitiger Ggw. einer Base der ersten Kategorie. Hierher: Anilin, o-Toluidin und γ-m-Xylidin. Die Basen der dritten Kategorie sind endlich solche, welche weder für sich, noch mit den Basen der ersten und zweiten Kategorie durch Oxydation dem Fuchsin ähnliche Farbstoffe liefern: m-Toluidin, β-m-Xylidin.

Die Formeln zeigen, dafs in allen Basen der ersten Kategorie eine Methylgruppe gegen die Amidgruppe in p-Stellung sich befindet, während in denen der zweiten und dritten Kategorie die p-Stellung frei ist. In den Basen der zweiten Kategorie sind die Methyle in o-, und in denen der dritten Kategorie in m-Stellung gegenüber dem NH_2. Die Verss. von E. und O. FISCHER haben gezeigt, dafs in dem einfachsten, von 1 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. Anilin abgeleiteten Rosanilin alle Amidgruppen sich dem fundamentalen Kohlenstoff gegenüber in p-Stellung befinden. Bei der vollständigen Analogie der homologen Rosaniline mufs es in der ganzen Reihe ähnlich sein, und daraus erklärt sich leicht, dafs die Basen der ersten Kategorie kein Rosanilin geben, wenn sie allein oxydiert werden, jedoch wenn gleichzeitig Anilin vorhanden. In den Basen der zweiten Kategorie ist die p-Stellung frei und eine oder zwei o-Stellungen sind besetzt. Diese Basen geben zusammen mit denen erster Kategorie Fuchsin, nicht aber allein. Das erklärt sich daraus, dafs in dem Rosanilin die drei NH_2-Gruppen sich dem fundamentalen Kohlenstoff gegenüber in p-Stellung

befinden müssen, und daſs in diesen Basen kein CH_2 in p-Stellung vorhanden ist, welches diesen fundamentalen C geben könnte. Dasselbe gilt auch für die Basen der dritten Kategorie, unerklärt bleibt es dagegen zunächst, warum diese zusammen mit einer Base der ersten Kategorie ebenfalls kein Fuchsin geben.

ROSENSTIEHL und GERBER haben sich alsdann die Frage vorgelegt, wie sich ein Homologes des Anilins verhalten würde, in welchem gleichzeitig die p- und m-Stellungen besetzt sind. Die Basen, welche diesen Bedingungen entsprechen, sind:



Die vier ersten dieser Basen sind von SCHAUMANN (B. **11**. 1537), NÖLTING u. FORST MAYER (B. **20**. 971), EDLER (B. **18**. 630) dargestellt worden, während die fünfte vom Vf. erhalten, bei einer anderen Gelegenheit beschrieben werden wird. Aus den Verss. desselben geht hervor, daſs keine dieser Basen weder für sich, noch mit p-Toluidin, noch mit α-m-Xylidin und Mesidin dem Fuchsin analoge Farbstoffe giebt. Man kann daher den Schluſs ziehen, daſs die Ggw. einer einzigen Methylgruppe in m-Stellung gegen das NH_2 ein Amin, dessen p-Stellung frei ist, unfähig zur Bildung von Fuchsin durch gleichzeitige Oxydation mit einem p-methylierten Amin macht.

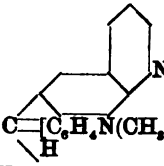
ROSENSTIEHL und GERBER haben die fernere Frage aufgeworfen, ob Methyle in m-Stellung auch einen Einfluſs auf die Amine der ersten Kategorie bezüglich der Bildung von Fuchsin ausüben. Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs ein p-methyliertes Amin immer Fuchsin geben kann, einerlei, ob die m-Stellungen durch Methyle besetzt sind oder nicht.

Nachdem Vf. Betrachtungen über die Anzahl der möglichen Rosaniline angestellt, welche auf 25 bestimmt wird, wendet er sich zur Besprechung einer dritten Möglichkeit, indem er die Frage aufwirft, ob man ein Rosanilin durch Oxydation eines Moleküls Base erster Kategorie mit einem Molekül Base der zweiten und einem Molekül Base der dritten Kategorie erhalten kann (z. B. p-Toluidin, Anilin und m-Toluidin). Die Frage ist indes schwierig zu lösen, da sich offenbar neben dem von den drei Aminen abgeleiteten Rosanilin das andere bilden würde, welches nur aus p-Toluidin und Anilin herstammte und die Trennung beider groſse Massen erfordern würde.

Die Kondensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols, $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2(OH)H$, mit primären, sekundären und tertiären Aminen giebt nach KERN Leukobasen, welche durch Oxydation Farbstoffe der Rosanilingruppe geben. In keiner der von KERN untersuchten Basen waren die H-Atome in p- oder m-Stellung substituiert. Die Basen mit freier p- und substituierter m-Stellung (dritte Kategorie von ROSENSTIEHL und GERBER) sind nicht untersucht worden. Es geht nun aus dem oben Mitgeteilten hervor, daſs die m-Stellungen in einem der drei Benzolkerne des Triamidotriphenylcarbinols durch Methyl besetzt sein können, ohne daſs der Farbstoffcharakter davon berührt wird. Es war also a priori wahrscheinlich, daſs das Tetramethyldiamidobenzhydrol Leukobasen mit in p-Stellung freien und in m-Stellung methylierten Basen geben würde, und daſs das Tetramethyldiamidobenzophenon mit den tertiären Alkoholderivaten dieser Basen direkt Farbstoffe geben würde, wie es mit Dimethylanilin solche giebt. Der Vers. hat diese Voraussicht bestätigt. Diese sieben oben erwähnten Amine der dritten Kategorie, welche in p- nicht substituiert, in m- methyliert sind (nämlich m-Toluidin, β-m-Xylidin und die fünf oben schematisch dargestellten Basen) geben durch Kondensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol Leukobasen, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Chloranil blauviolette Farbstoffe geben.

Farbstoffe aus dem Chinolyldiphenylmethan. E. und O. FISCHER haben gezeigt,

dafs das Tetramethyltriamidotriphenylmethan durch Oxydation einen violetten Farbstoff, tetramethyliertes p-Rosanilin, von nebenstehender Formel giebt, während dasselbe, aber vorher acetylierte, Derivat einen grünen Farbstoff liefert. In dem fraglichen Tetramethyltriamidotriphenylmethan befinden sich die drei Amidgruppen dem fundamentalen C gegenüber in p-Stellung, und der Übergang von Violett in Grün entspricht einer Verminderung der Basicität der NH_2-Gruppe durch Acetylierung, es erschien daher von Interesse, in welcher Weise der Farbenton beeinflufst werden würde, wenn man die $C_6H_4NH_2$-Gruppe in eine Chinolingruppe, $C_6H_3NCH_2$, überführte. Der basische Charakter würde in diesem Falle nicht nur nicht vermindert, sondern im Gegenteil verstärkt werden. Das fragliche Derivat (s. beistehende Formel) erhält man leicht durch Erhitzen von Tetramethyltriamidotriphenylmethan mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure, es ist eine energische dreisäurige Base, deren Beschreibung Vf. auf spätere Gelegenheit verschiebt. Durch Oxydation erhält man daraus einen blaugrünen, gegen Licht sehr empfindlichen Farbstoff. Die Umwandlung der Amidgruppe in einen Pyridinkern hat also auf die Farbe denselben Einfluſs, wie die Acetylierung. Das isomere Tetramethyltriamidotriphenylmethan, welches man durch Kondensation des m-Nitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin und Reduktion erhält, giebt ebenfalls ein Chinolinderivat, welches durch Oxydation in einen grünen Farbstoff übergeht. (BPar. [3.] **2**. 391—400. 20/9.) SACHSSE.



Badische Anilin- und Sodafabrik. *Methylsaccharin oder Methylbenzoësäuresulfinid.* Diese Verb. wird erhalten durch Anwendung einer neuen Reaktionsfolge zur Darst. der von I. REMSEN und C. FAHLBERG entdeckten Sulfinide (B. **12**. 469). Sie führt die bisher unbekannten aromatischen Cyanorthosulfamide durch Wasserzufuhr und Abspaltung von Ammoniak (Verseifung) in die entsprechenden Sulfinide über.

Bezeichnet R einen zweiwertigen aromatischen Rest, so läfst sich diese Reaktionsfolge durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

1. $R\langle^{N=N\,(1)}_{SO_2\quad(2)} + KCN + (Cu_2[CN]_2) = R\langle^{CN\,(1)}_{SO_2K\,(2)} + N_2 + Cu_2[CN]_2$),
2. $R\langle^{CN\,(1)}_{SO_2K\,(2)} + PCl_5 = R\langle^{CN\,(1)}_{SO_2Cl\,(2)} + KCl + POCl_3$,
3. $R\langle^{CN\,(1)}_{SO_2Cl\,(2)} + 2\,NH_3 = R\langle^{CN\,(1)}_{SO_2NH_2\,(2)} + NH_4Cl$,
4. $R\langle^{CN\,(1)}_{SO_2NH_2\,(2)} + 2\,H_2O = R\langle^{COOH\,(1)}_{SO_2NH_2\,(2)} + NH_3$,
5. $R\langle^{COOH\,(1)}_{SO_2NH_2\,(2)} = R\langle^{CO\quad(1)}_{SO_2\quad(2)}\rangle NH + H_2O$.

Als Beispiel für die praktische Anwendung dieser Reaktionen folgt die Darst. des Methylbenzoësäuresulfinids.

1. Darst. der *Toluolcyansulfosäure:* $C_6H_3.CH_3^1.SO_3H^2.CN^4$.

Die p-Toluidinmetasulfosäure, $C_6H_3.CH_3^1.SO_3H.^2NH_2^4$, (B. **13**. 1947) wird glatt in die entsprechende Toluolcyansulfosäure übergeführt, wenn man ihre Diazoverbindung nach SANDMEYER's Methode (B. **17**. 2650) mit wss. cyankalischer Kupfercyanürlösung kocht. Die nach den bekannten Verfahren erhaltene Diazoverbindung aus 100 kg p-Toluidinmetasulfosäuren wird in W. aufgeschlämmt und unter Umrühren allmählich in eine nahe zum Kochen erhitzte Lsg. von 48 kg Kupfercyanür (1 Mol.), 104,5 kg Cyankalium (6 Mol.) und 500 k W. eingetragen.

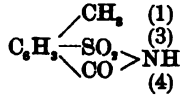
Nachdem die stürmische Stickstoffentwickelung vorüber ist, erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden und fügt dann soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daſs alles Cyankalium zersetzt wird, worauf sämtliches in Anwendung gekommene Kupfercyanür ausfällt. Die entweichende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen. Vom ausgefällten Kupfercyanür trennt man durch Filtration und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz der neuen Toluolcyansulfosäure in langen, tief gelb gefärbten, glasglänzenden Prismen aus, welche krystallwasserhaltig sind. Sie lösen sich leicht in W., schwer dagegen in A., so daſs ein verdünnter Weingeist vorteilhaft zum Umkrystallisieren verwendet werden kann.

2. Darst. des *Toluolcyansulfochlorids*: $C_6H_3.CH_3^1.SO_2Cl^2.CN$. Das Kaliumsalz der vorstehend beschriebenen Toluolcyansulfosäure wird durch anhaltendes Erhitzen auf 100—110° völlig entwässert, mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid innig gemischt und in einer Retorte mit absteigendem Kühler auf etwa 100° erhitzt. Die Rk. tritt sofort ein. Das Gemisch wird unter schwachem Aufschäumen dünnflüssig. Nach Beendigung der Rk. erhitzt man etwas höher und läſst das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillieren. Beim Erkalten erstarrt der Retorteninhalt zu einer harten Masse, welche gepulvert und durch mehrmaliges Anreiben mit W. und nachfolgendes Auspressen von Chlorkalium befreit wird. Schlieſslich trocknet man über Schwefelsäure und krystallisiert aus Lg. um. Dabei erhält man das Toluolcyansulfochlorid in Form weiſser Blättchen vom Schmelzpunkt 67°.

3. Darst. des *Toluolcyansulfamids*: $C_6H_3CH_3^1.SO_2NH_2^3.CN^4$. Die Umwandlung des Toluolcyansulfochlorids in das entsprechende Toluoeyansulfamid kann geschehen durch Einwirkung von wss. oder alkohol. oder gasförmigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat. Beispielsweise übergieſst man 1 Tl. des fein gepulverten Toluolcyansulfochlorids allmählich mit 1—2 Tln. 20%igem wss. Ammoniak und sorgt durch Kühlung dafür, daſs das erweichende Reaktionsgemisch nicht ins Kochen gerät. Um die Umsetzung zu vervollständigen, wird, nachdem alles Ammoniak zugegeben ist, noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann läſst man erkalten, filtriert das als weiſser Niederschlag ausgeschiedene Toluolcyansulfamid ab und wäscht es wiederholt mit W. aus, in dem es nahezu unlöslich ist.

Wir das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt in h. Pyridin gelöst, so krystallisiert beim Erkalten das Toluolcyansulfamid in weiſsen Blättchen aus. Die neue Verb. ist in W. und Spiritus ungemein schwer l., dagegen löst sie sich in ätzalkalihaltigem W. schon in der Kälte.

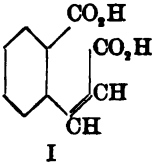
4. Darst. des *Methylbenzoësäuresulfinids*:



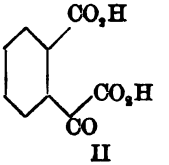
10 kg Toluolcyansulfamid werden in 50 kg h. W. verteilt u. mit so viel Natronlauge (40° B.) vers., als erforderlich ist, um eine klare Lsg. zu erzielen. Diese Lsg. läſst man 4—5 Stunden lang am Rückfluſskühler kochen und dann erkalten. Fügt man hierauf eine Säure hinzu, so fällt das Methylbenzoësäuresulfinid als weiſses Krystallpulver aus. Einmaliges Umkrystallisieren aus W. genügt, um dasselbe in farblosen, glänzenden Prismen zu erhalten, die bei 246° schmelzen. Das Methylbenzoësäuresulfinid ist in kaltem W. sehr schwer, in heiſsem bedeutend leichter l. und schmeckt gleich dem Benzoësäuresulfinid (Saccharin) intensiv süſs. Es soll als „Methylsaccharin“ für dieselben Zwecke Verwendung finden.

Wird bei der Verseifung des Toluolcyansulfamids ein groſser Überschuſs von Ätzalkali angewendet, beispielsweise die fünffache theoretische Menge, so erhält man beim Ansäuern der während 14—15 Stunden gekochten Lsg. ebenfalls einen krystallinischen weiſsen Niederschlag, der aber nicht süſs schmeckt und alle Eigenschaften einer Säure zeigt. (DRP. 48 583. ZAng. 1889. 494—95.) ARENDT.

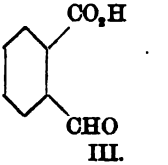
Edmund Ehrlich, *Oxydation der o-Zimmtcarbonsäure* (vgl. **88.** 1268). Eine gröfsere Menge Kaliumpermanganat oxydiert das β-Naphtol zu o-Carboxyphenylglyoxylsäure (II), eine zur Oxydation unzureichende Menge dagegen zu o-Zimmtcarbonsäure (I), weshalb sich vermuten liefs, dafs erstere Säure überhaupt nur ein sekundäres Oxydationsprodukt des β-Naphtols sei, entstanden durch weitere Oxydation der primär erhaltenen o-Zimmtcarbonsäure. Die in dieser Richtung angestellten Verss. zeigten aber letztere Annahme als unrichtig, indem bei der Oxydation der o-Zimmtcarbonsäure unter ähnlichen Versuchsbedingungen *o-Phtalaldehydsäure* (F. 98—99°) (III) entsteht, deren Phenylhydrazinverb. (F. 107—108°) und Aldoximverb. genau mit den Angaben von Henriques und Racine (**88.** 855 u. 605) übereinstimmen:



I



II



III.

Zu bemerken ist noch, dafs es Vf. nicht gelang, unter den Oxydationsprodd. des β-Naphtols die Phtalaldehydsäure nachzuweisen. (MCh. **10.** 574—77. Juli. [4/7.] Wien. Lab. der k. k. techn. Hochschule.) Wachter.

R. Neumeister, *Über die nächste Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Proteïne und über eine Gruppe eigentümlicher Eiweifskörper und Albumosen.* (ZB. **26.** 57—83. 27/9.; C. **89.** II. 188.) Sachse.

Physiologische Chemie.

M. Nencki und **A. Rotschy,** *Zur Kenntnis des Hämatoporphyrins und des Bilirubins.* Nach der Raoult'schen Methode von den Vff. ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen von Hämatoporphyrin und Bilirubin ergaben, dafs beiden Verbb. die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zukommt. Wegen der geringen Löslichkeit beider Farbstoffe in den Lösungsmitteln Phenol, Äthylenbromid, von welchen besonders Phenol wegen seines sonst grofsen Auflösungsvermögens, seines F. und der Leichtigkeit, es billig rein zu erhalten, für die Raoult'sche Methode wertvoll ist, war die Bestimmung eine schwierige. Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes betrug hier nicht Zehntel, sondern Hundertel eines Grades, woraus sich Schwankungen der gefundenen Werte zwischen 226 und 325 (berechnet 286) erklären lassen. Aufserdem kommt hier noch die leichte Zersetzbarkeit der beiden Farbstoffe in Betracht. Bessere Resultate werden wohl andere Substanzen des Tierkörpers, z. B. Cholestearin, Cholalsäure etc. liefern, welche beständiger und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ll. sind. Urobilin aus Bilirubin und Urobilin aus Hämatoporphyrin sind nicht identisch, wie schon früher Nencki und Sieber nachgewiesen haben.

Neuere, durch subkutane Injektion der Natronverb. des Hämatoporphyrins bei einem Kaninchen von den Vff. ausgeführte Verss. zeigten im Harn die Anwesenheit von Hämatoporphyrinnatron neben Urobilin; Eiweifs war dagegen nicht vorhanden und zeigten sich auch keine Intoxikationserscheinungen. Das Kaninchen blieb gesund. Es läfst sich nun schliefsen, dafs das Urobilin des Harns nicht immer dasselbe ist, dafs in allen Fällen, wo Blut im lebendigen Körper in das umgebende Gewebe tritt (Hämorrhagien), das in Harn übergehende Urobilin hämatogenen Ursprunges ist, während das im Harn bei Leberaffektionen auftretende Urobilin aus dem Gallenfarbstoffe entstehen dürfte. Zum Nachweise des Urobilins im Harn schüttelt man

den mit einigen Tropfen angesäuerten Harn mit Amylalkohol und untersucht die amylalkoholische Lsg. spektroskopisch. Aufserdem tritt in letzterer bei Zusatz ammoniakalischer, alkoholischer Chlorzinklösung schöne grüne Fluoreszenz ein. Eine etwaige Trübung wird nach weiterem Zusatze von A. und Filtration entfernt. (MCh. 10. 568—73. Juli. [21/6.] Bern.) WACHTER.

August Ewald, *Zur Histologie und Chemie der elastischen Fasern und des Bindegewebes.* In einer Arbeit über Sarkolemm und verwandte Membranen hatte CHITTENDEN die von KÜHNE und dem Vf für histologische Unterss. empfohlene Trypsinverdauung auf Sarkolemm, Membranae propiae und ähnliche, meist den elastischen Substanzen zugezählte Membranen und auf Bindegewebe angewendet. Er erweiterte bei seinen Unterss. diese Methode jedoch insofern, als er eingehender berücksichtigte, welche Veränderungen die Verdaulichkeit besagter Gewebe bei verschiedener Vorbehandlung (hauptsächlich mit Osmiumsäure) erleidet. Es gelang ihm dadurch, die Ansicht von FRORIEP, nach welcher das Sarkolemm aus Bindegewebe besteht, zu widerlegen, und den Beweis zu führen, dafs das Sarkolemm aus kollagenem Gewebe bestehen könne. CHITTENDEN glaubte aber auch annehmen zu dürfen, dafs dieses und verwandte Membranen ebensowenig der Substanz der elastischen Fasern gleichgestellt werden dürften. Diese letzteren Beziehungen sind jedoch nur beiläufig erwähnt und nicht speziell experimentell verfolgt, und es ist daher Zweck der Unters. des Verf., durch erneutes Studium der Verdauung des elastischen Gewebes nach verschiedener Vorbehandlung neue Anhaltspunkte zum Vergleiche und zur Unterscheidung von anderen Geweben zu finden. Aus den in der Arbeit mitgeteilten Beobachtungen läfst sich erkennen, wie vielfach eine den Verdauungen vorangehende Behandlung mit verschiedenen Reagentien die Verdaulichkeit verschiedener Gewebe in ganz verschiedener Weise ändert. (ZB. **26**. 1—56. 27/9.) SACHSSE.

v. Kurlow, *Über die Bedeutung der Milz im Kampfe mit den ins Blut eingedrungenen Mikroorganismen.* Eine Exstirpation der Milz bei den Versuchstieren war ohne irgendwelche Bedeutung für die Zeit, in der das Blut von den injizierten Mikroorganismen verschiedener Art befreit wurde, da die Bacillen sich in ½ Std. in gleicher Weise bei den Versuchstieren in den Organen abgelagert hatten. Die Milzbrandbacillen erscheinen im Blute sowohl normaler als entmilzter Tiere erst kurz vor dem Tode. Mithin kann die Behauptung, dafs die Milz als Filtrierapparat für das Blut diene, weder durch Injektion niederer Organismen ins Blut der Tiere, noch durch subkutane Einimpfung derselben bestätigt werden. Die Befreiung des Blutes von Mikroben ist nicht als Resultat einer spez. Thätigkeit der Milz aufzufassen, sondern geschieht, so lange der Körper gesund ist, um der starken Vermehrung der Mikroorganismen Widerstand leisten zu können. (AH. **9** 450—70. München, Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Casimir Wurster, *Über die Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure im Speichel aus Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.* Frisch secernierter, in Eisessig aufgefangener Speichel enthält in der Regel keine salpetrige Säure vorgebildet. Da zu gleicher Zeit das Tetramethylparaphenylendiamin durch Speichel oft so intensiv gefärbt wird, wie durch eine $\frac{n}{250}$ Jodlösung, während diese Menge salpetrige Säure das Tetrapapier wieder entfärben würde, so schlofs Verf. daraus, dafs der Speichel H_2O_2 enthalte, welches im stande sei, das H_3N zu salpetriger Säure zu oxydieren. Alle Vers. jedoch das H_2O_2 durch die Chromsäurereaktion nachzuweisen, schlugen fehl, da, wie sich herausstellte, der Speichel immer überschüssiges H_3N enthält, und dieses bei Behandlung des Speichels in alk. Lsg., in salpetrige Säure, u. in saurer Lsg. in Salpetersäure übergeht. Salze, besonders Kochsalz, beschleunigen die Bildung der Nitrite im Speichel.

Der Speichel enthält in den vom Vf. untersuchten Fällen immer Ammoniak. Eigentümlicherweise fand Vf. bei der H_3N-Bestimmung im Speichel einer gröfseren

Anzahl von Männern annähernd immer dieselbe Menge H_3N, während der Gehalt an aktivem O sehr veränderlich war. Enthält der Speichel viel H_2O_2, so wird nur dann alles H_3N gewonnen, wenn der Speichel klar ist und wenig Salze enthält. Bei trübem Speichel, sowie bei Schwächezuständen und Sommerhitze, beginnt bald nach dem Sezernieren die Bildung der salpetrigen Säure, während entsprechend weniger H_3N überdestilliert. Fängt man den Speichel in Kochsalz oder verd. Schwefelsäure auf, so verringert sich das H_3N entsprechend der Menge des vorher vorhandenen H_2O_2. Im Destillationsrückstande sind dann Nitrite, bezw. Nitrate nachzuweisen. In den heifsen Sommermonaten erhielt Vf. jedoch bei seinem eigenen Speichel immer weniger H_3N, die Nitritbildung konnte bei der Destillation nicht verhindert werden. Auch nach Zusatz von Eisenoxydulhydrat oder Pyrogallussäure zur Bindung des aktiven O wurde zwar etwas mehr, aber auch nicht alles H_3N gewonnnen. Eigentümlicher Weise verschwindet hierbei, sowohl mit Kochsalz als mit Säure immer dieselbe Menge H_3N. Dies kaum zu erwartende Ereignis mufs wohl so erklärt werden, dafs die Oxydation des H_3N sowohl in alkal. als in saurer Lsg. durch den aktiven O nur bis zum Stickoxyd geht, dieses aber durch den passiven O weiter oxydiert wird. Auffallend ist es ebenfalls, dafs bei der Titration des frischen Speichels dieselbe Zahl für dessen Alkalinität erhalten wird, ob derselbe direkt titriert, oder vorher in Kochsalz oder verd. Schwefelsäure aufgefangen wird. Man sollte erwarten, dafs, da H_3N verschwindet und in Säuren übergeführt wird, der Titer sich ändern müfste.

Das Obige bezieht sich auf Speichel, der ohne jede Reizung der Schleimhaut gewonnen wurde. Nach der Reizung der Mundschleimhaut verändert der Speichel seine Zus. Studiert wurde der Einfluſs von festem Kochsalz und 10%iger Essigsäure. In dem durch Kochsalzreizung erzeugten Speichel verschwindet der aktive O, und der gröfste Teil des H_3N, der Speichel enthält viel Schleim und verzuckert Stärkekleister sehr rasch. Der auf der Höhe der Reizung gewonnene Speichel enthält aufser Schleim auch noch Nitrate und Harnstoff. Leucin und Tyrosin konnten in dem Kochsalzspeichel nicht nachgewiesen werden.

Dafs der im Speichel vorhandene oxydierende Körper nicht salpetrige Säure, sondern H_2O_2 ist, geht auch aus dem Verhalten gegen kochsalzhaltigen Jodkaliumstärkekleister hervor. Versetzt man den stark oxydierenden Speichel, der nicht auf Gries'sches Reagens wirkt, mit Jodkaliumstärkekleister in Eisessig, so entsteht beim Umschütteln nur eine gelbe oder gelbbraune Lsg. wie mit H_2O_2. Schichtet man jedoch den Speichel auf die Eisessigjodlsg., so entsteht an der Berührungsstelle zuerst der gelbbraune Ring, darüber färbt sich der Speichel nach und nach rötlich, dann langsam blau. Eisessig scheint der einzige Körper zu sein, der die Oxydation des H_3N im Speichel durch das H_2O_2 auf einige Zeit verhindert. Rasch geht diese Oxydation vor sich bei Ggw. von verd. HCl oder Schwefelsäure, welche bekanntlich mit Speichel die blaue Jodstärke bilden, die dann immer auf salpetrige Säure gedeutet worden ist. Ist wirklich schon salpetrige Säure im Speichel vorhanden, so tritt auch die Bläuung der Jodstärke mit Eisessig ein. (B. **22**. 1901—8. 23/9.) Sachsse.

E. Sehrwald, *Die Belegzellen des Magens als Bildungsstätten der Säure.* Von den von Kölliker zuerst unterschiedenen zwei Zellarten der Magendrüsen wurde zunächst den Belegzellen oder Labzellen die Sekretion von Pepsin und Säure zugeschrieben, den Hauptzellen nur die Schleimbildung. Heidenhain glaubte begründen zu können, dafs die Belegzellen nur die Säure, die Hauptzellen nur das Pepsin absondern. Zur Prüfung, ob die Belegzellen die Säure enthalten, injizierte Cl. Bernard milchsaures Eisen in die V. jugularis und einige Zeit darauf Ferrocyankalium, er fand nach einer Viertelstunde nur einen blauen Überzug der Magenschleimhaut, die Zellen frei. Da das milchsaure Salz aber eine Eisenoxydulverb. ist, konnte eine Fällung mit Ferrocyankalium nur entstehen, wenn vorher eine Oxydation der Oxydul-

verb. stattgefunden hatte, auch konnte der negative Erfolg durch Veränderungen der Salze im Blute bedingt worden sein. Vf. legte darum dünne Schnitte des völlig frischen Magens zuerst in milchsaures Eisen für einen Tag, dann nach kurzem Abwaschen in Ferridcyankalium. Milchsaures Eisen ist wohl nie neutral zu bekommen, ebenso wie die übrigen Oxydulsalze. Alk. Rk. der Zellen würde aber die Rk. sicher verhindern, die stärker alkal. reagierenden Zellen würden sicher farbfrei bleiben. Vf. fand danach die Belegzellen in den Drüsenschläuchen mit schöner dunkelblauer Färbung, die Hauptzellen farblos. Somit reagieren die Hauptzellen alk., die intensiv blau gefärbten Belegzellen sind jedenfalls weniger alk. Die Belegzellen färben sich mit Anilinblau nach HEIDENHAIN, u. mit Anilinschwarz 1 : 100, u. nachheriger Einw. von Kaliumdichromat nach GRÜTZNER, viel besser als die Hauptzellen. Vf. überzeugte sich, daſs Anilinschwarz mit Salzsäure versetzt unverändert bleibt, mit Alkalien schmutzig blaſs violett wird. Kaliumdichromat verändert beide Farben, läſst aber eine ganz entsprechende Differenz in der Intensität und im Charakter der Färbung fortbestehen. Die saure Leg. wird graublau, die alk. blaſsgrün. Auch dies spricht dafür, daſs die dunkelgefärbten Belegzellen die säurereicheren, die blaſsgrünen Hauptzellen, die mehr alk. sind. (CPh. 1889. 269—70. 14./9.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Wetzke, *Spreewasseranalysen.* Vf. hat W. aus der Spree von der Spreequelle an bis zu dem nahe der preuſsischen Landesgrenze gelegenen Kirchdorfe Klix (20 Proben) geschöpft u. untersucht. Die Analysen ergaben, daſs die Spreequellen zunächst ein sehr gutes, zu Genuſs und Haushaltungszwecken brauchbares W. liefern. Dasselbe wird jedoch nach kurzem Laufe durch Abw. sehr stark verunreinigt (schon bei Gersdorf), u. enthält der suspendierte Schlamm Stärkekörner, Cu (16 mg CuO im Schlamme von 1 l), ferner Sn, Fe, Al_2O_3, dazu H_2S. An einigen Stellen ist eine Selbstreinigung des W. schon nach kurzem Laufe wieder zu beobachten. Der Einfluſs von Industriegegenden auf die Beschaffenheit des Spreewassers beim Durchfließen durch dieselben ist ein unverkennbarer. (D. **273**. 423—30.) PROSKAUER.

O. Leonhardt, *Der gefährliche Einfluſs der Bleirohre auf Leitungswasser und dessen Beseitigung.* Vf. giebt einen Bericht über die Schrift von KARL HEYER: „Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser“ (**88**. 1215). (ZBr. **12**. 348—53. Berlin.) PROSKAUER.

Ferd. Fischer, *Zur Beurteilung des für häusliche Zwecke bestimmten Wassers.* Vf. spricht sich dagegen aus, bei der Wasseruntersuchung hauptsächlich oder gar ausschlieſslich auf den bakteriologischen Befund Rücksicht zu nehmen. Die Ggw. pathogener Pilze im Trinkwasser sei noch nicht erwiesen; eine einfache Zählung der Keime genüge keinesfalls, da äuſsere Umstände, insbesondere die seit der Entnahme der Probe verflossene Zeit, die Menge der Keime sehr beeinflussen. LEONE fand (**87**. 280), daſs ein W. beim Schöpfen 5, nach achttägigem Stehen aber 500000 Bakterien im ccm enthielt. Die Ggw. von gewissen Bakterien in groſser Anzahl könne sogar von Vorteil sein, da durch sie pathogene Bakterien in ihrer Entwickelung gehemmt werden. Festgestellt sei nur, daſs das W. nicht mit tierischen oder menschlichen Stoffwechselprodd. verunreinigt sein dürfe und darüber gebe, unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse, nur die chemische Unters. Aufschluſs; besonders wichtig sei die Bestimmung der organischen Substanz, des NH_3, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure u. des Chlors (welches meist aus dem im Urin enthaltenen Kochsalz stammt). Grenzzahlen gelten nicht allgemein, sondern nur für bestimmte örtliche Verhältnisse, haben aber als Vergleichszahlen Wert, deren Überschreitung das W. verdächtig macht. Folgende Grenzwerte sind aufgestellt worden:

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Milligramm im Liter.	Reichardt 1872.	F. Fischer 1873. Für Hannover.	Tiemann 1874.	Engl. Kommission 1874.	Brüsseler Kongreſs 1885.	Schweizer Chemiker 1888.	Tiemann u. Gärtner
Organ. Stoffe (als $KMnO_4$ ausgedrückt)	2—10	8—16	6—10	—	10	10	6—10
Darin: Organ. Kohlenstoff	—	—	—	2	—	—	5
Organ. Stickstoff	—	—	—	0,3	—	—	—
Albuminoidammoniak	—	—	—	—	0,1	0,05	0,2
Ammoniak	—	0	0	—	0,5	0,02	0
Salpetrigsäure	—	0	0	—	—	0	0
Salpetersäure	4	27	5—15	—	2	20	5—15
Chlor	2—8	36	20—30	—	8	20	20—30
Schwefelsäure	2—63	80	80—100	—	60	—	80—100
Rückstand	100—500	—	500	—	500	500	500
Härte (deutsche Grade)	18	17—20	18—20	—	20	—	18—20

(ZAng. 1889. 502—5; Hannover.) Bodländer.

C. Piefke, *Aphorismen über Wasserversorgung vom hygienisch-technischen Standpunkte aus bearbeitet.* Vf. legt zunächst *„die Grundsätze der Filtration durch Sand“* dar, u. bespricht den mechan. Einfluſs des letzteren auf die Filtrationsgeschwindigkeit, die neben der Schichthöhe auch von der Korngröſse abhängig ist. In zweiter Linie ist aber auch die chem. Zus. des Sandes zu berücksichtigen, welche die Zus. des W. zu beeinflussen imstande ist; man wird stets für künstliche Filtration einen solchen Sand wählen, der keine l. Bestandteile enthält. Die dritte Richtung, nach der der Sand zu betrachten ist, ist seine Eigenschaft als Tragegerüst für Bakterien zu dienen. Eine für die Filtration benutzte Sandschicht enthält in allen ihren Teilen zahlreiche Mikroorganismen, deren Menge in den oberen Partien sehr stark ist, nach unten zu aber sehr schnell abnimmt, so daſs die Anzahl der Mikroben an der unteren Grenzfläche des Sandes ziemlich unbedeutend ist. Als aber ein sterilisierter Sand zur Filtration benutzt wurde, stieg die Anzahl der Bakterien im Filtrat bedeutend an und lieſs erst nach einigen Tagen nach. Das durch sterilen Sand erzielte Filtrat war von mangelhafter Klarheit und von der Farbe des unfiltrierten, für diese Verss. benutzten Spreewassers. Hierbei war die Korngröſse des Sandes gleichgültig für den Ausfall des Resultates. Während ferner beim sterilen Sande die Oxydierbarkeit des filtrierten W. dieselbe war, wie diejenige des unfiltrierten, nahm dieselbe im Filtrat ab, wenn das Filter längere Zeit im Betrieb war. Die O-Absorption war dabei in den sterilen Filtern eine gröſsere, woraus gefolgert werden muſs, daſs während des Filtrationsprozesses der O fast gar nicht auf das W. einwirkt und, wenn überhaupt, höchstens durch Vermittelung der Bakterien eine Verwertung findet. Die chemische Aktivität eines Filters beruht demnach auf seinem Bakteriengehalt. Dies wird noch dadurch gestützt, daſs eine Filterfüllung aus Sand, welcher aus einem groſsen gebrauchten Filterbassin entnommen und stark mit Bakterien durchsetzt war, die übrigen Filter an Energie übertraf, obgleich die Schicht nicht die stärkste unter allen war. Der Sand kommt also bei der Filtration nur soweit in Betracht, als er eine vortreffliche Herberge für die Bakterien abgiebt, die die Reinigung besorgen. Was die Verteilung der Bakterien im Sande anbetrifft, so erwies sich diejenige für die Filtration als die zweckmäſsigste, bei der in den oberen Sandpartien die meisten, in den unteren dagegen wenig Bakterien vorhanden waren, und zwar in letzteren nicht mehr, als der Sand bei mäſsigen Wassergeschwindigkeiten festzuhalten vermag. Das ist aber der Zustand, welcher, wie bereits oben angeführt wurde, bei der Unters. des Filtersandes auf Bakteriengehalt sich ergab. Man wird daher dafür sorgen müssen, daſs diese Verteilung beim Inbetriebsetzen eines Filters zu

stande kommt, und daſs für die untere Hälfte der Sandschicht ein sorgfältig gereinigtes Material verwendet wird. In der That ergeben auch die bakteriologischen Prüfungen nach jeder Filterreinigung, wenn die obere bakterienreichste Schicht fortgenommen, mehrere Tage hindurch ein bakterienreiches Filtrat, und erst später erlangt die Sandschicht den sogenannten „reifen“ Zustand, das heiſst wirkt reinigend auf das Wasser ein. Von groſser Wichtigkeit für die Erreichung eines günstigen Filtrationseffektes ist aber auch die Filtrationsgeschwindigkeit. Je langsamer filtriert wird, desto besser ist das Filtrat. Dies beweisen die Erfahrungen beim Betriebe von Filtern mit abnehmender Geschwindigkeit, ferner aber auch die Befunde bei Filtern, welche mit groſser und geringer Geschwindigkeit gearbeitet haben. Bei ersteren Filtern findet man den Sand um so tiefer von Schmutzpartikeln durchdrungen, je schneller gearbeitet worden war, woraus hervorgeht, daſs groſse Geschwindigkeiten den suspendierten Bestandteilen das Anheften an die Sandkörner erschweren und die Adhäsion beeinträchtigen. W., das reich an Bakterien ist, muſs langsamer filtriert werden, als bakterienarmes W., dies beweist ein Vergleich der Filtration des Spreewassers mit derjenige des W. aus dem Tegler See, welcher bedeutend reineres W. enthält, als die Spree. (Beide sind Entnahmestellen für das zur Wasserversorgung von Berlin dienende W.). Das letztere Werk arbeitet mit der konstanten Filtrationsgeschwindigkeit von 100 mm und stellt dabei ein ziemlich bakterienfreies W. her, ein Resultat, welches das Stralauer Werk mit Spreewasser bei der halben Geschwindigkeit kaum erzielt. Wo ein unreines W. zu filtrieren ist, soll man den Druck nicht über 0,5 bis 0,7 mm steigen lassen, weil dadurch leicht die auf dem Filter befindliche Schlammdecke angepreſst wird, und Schwärme von Mikroorganismen in den Sand hineinzudringen vermögen. Vf. behandelt weiter die Wirksamkeit der offenen u. bedeckten Filter, u. kommt schlieſslich zu dem Ergebnisse, daſs Anfang u. Ende einer Filtrationsperiode die beiden Momente seien, wo eine gewisse Unzulänglichkeit des Filtrationsprozesses hervortritt. Das einfachste Mittel, die Unvollkommenheiten zu mildern, bietet sich in der Regulierung der Geschwindigkeit dar. Man eröffne die Periode mit minimalen Geschwindigkeiten u. lasse dieselben, nachdem man sicher ist, daſs sich die Oberfläche des Filters bereits verdichtet hat, allmählich auf den bei Einrichtung der Anlage normierten Betrag steigen. Auf dieser Höhe erhalte man sie gleichförmig, bis sich ein intensives Wachsen der Drucke einstellt. Alsdann vermindere man sie wieder u. lasse das Filter unter Innehaltung eines mäſsigen Maximaldruckes sich tot arbeiten, falls man es nicht vorzieht, die Reinigung ein paar Tage früher vorzunehmen. Was die Dicke der obersten Sandschicht anlangt, soll man sie höchstens auf 0,4 m reduzieren.

Was nun die im W. gel. Substanzen anbetrifft, so hat Vf. festgestellt, daſs das Reinigungsvermögen dicker Sandschichten dasjenige dünner in der Herabsetzung der Oxydierbarkeit (= org. Subst.) nicht sehr erheblich übertrifft. Die Hauptarbeit wurde im ersten Drittel einer 2100 mm dicken Sandschicht des Versuchsfilters geleistet Ähnlich verhält es sich bei der Absorption des Sauerstoffs; auch hierbei war der Antheil der tieferen Lagen im allgemeinen geringer, als der der oberen.

Eine Sandschicht von 0,6 m Dicke bei 50 mm Filtriergeschwindigkeit entfernt nach der Ansicht des Vf. aus einem so stark verunreinigten W., wie es das rohe Spreewasser zu Zeiten ist, die gärungsfähigen Stoffe fast vollständig; das dann durchfliefsende W. enthält für die Bakterien zu wenig Nährmaterial, weshalb dieselben zu Grunde gehen. Bei 100 mm Geschwindigkeit empfiehlt es sich, die Dicke der Schicht 0,9—1 m zu nehmen. Filtrationen mit übertriebenen Geschwindigkeiten (200 oder 300 mm pro Stunde) sind rohe Prozesse. Durch Auswahl feinen Sandkornes erreicht man dasselbe, wie durch Verlängerung des Filterweges; im groſsen ganzen erwies sich jedoch feiner Sand weniger geeignet für die Wasserfiltration als der gröbere, vom Vf. bei dem von ihm geleiteten Filterwerke gewöhnlich benutzte. (ZH. 7. 115—170. Berlin. Städt. Wasserwerk Stralau.) PROSKAUER.

G. Rother, *Die gesundheitlichen Nachteile der Zuckerfabriken und deren Beseitigung.* Den vom Vf. in der Abhandlung aufgeführten gesundheitlichen Nachteilen läfst sich entgegentreten, sobald man 1. die Zuckerfabriken unter die im § 16 der Reichsgewerbeordnung aufgeführten Anlagen aufnimmt, 2. als Arbeiter nur Leute annimmt, deren völlige Gesundheit durch amtliche Atteste beglaubigt ist. 3. Für die Unterbringung der Arbeiter sind den strengsten Anforderungen der Gesundheitspflege genügende Wohn- und Schlafräume mit ihrem Zubehör einzurichten. 4. Die Verpflegung der Leute ist einer strengen Aufsicht zu unterwerfen. 5. In der Fabrik selbst sind nach allen Seiten hin genügende Ventilationseinrichtungen unter Berücksichtigung der einzelnen Stationen vorzusehen. 6. Der Möglichkeit der Erkältungen ist durch sachgemäfse Anlagen entgegenzuarbeiten. 7. Die Arbeiter dürfen nicht andauernd auf ein und derselben Station beschäftigt werden. 8. Als Beleuchtungsquelle ist nur elektrisches Licht zu benutzen. 9. Die Reinigung der Abwässer hat in erster Linie durch Berieselung zu geschehen, verbunden mit Aufstauung und intermittierender Filtration; ist diese nicht durchzuführen, so benutze man eins der chemischen Verfahren, mit dem man ja immer noch eine selbst auf kleine Erdflächen beschränkte Filtration vereinigen kann. Die chemischen Verfahren, welche zur Zeit benutzt werden, dürften sich wohl alle gleich bleiben und wenigstens, was Reinigung von suspendierten Stoffen anbetrifft, keine das andere wesentlich übertreffen. 10. Bei dem Entzuckerungsverfahren der Melasse sind das EISFELDT'sche und das Strontianverfahren in Rücksicht auf die Gesundheit der Arbeiter zu empfehlen. (DVG. **21**. 545—76. Putzig.) PROSKAUER.

C. Roller, *Die Gasbadeöfen und ihre gesundheitlichen Gefahren.* Die Versuche wurden mit einem Gasbadeofen von der Firma H. Houben (Aachen) angestellt und stellten fest, dafs CO_2 in grofser Menge, mitunter auch SO_2 in die Zimmerluft entweicht; CO ist bei unreinem Gase nicht ausgeschlossen. Die Luft im Versuchsraume enthielt, während der Ofen im Betrieb sich befand, 10,57 bis 11,8 Vol. ‰ CO_2; bei Mäusen und dem Vf., die sich im Raume befanden, konnten anormale Atmungsvorgänge beobachtet werden. Die Öfen liefsen sich von ihren gesundheitswidrigen Eigenschaften befreien, wenn man für einen Abzug der Verbrennungsgase ins Freie Sorge trägt. (DVG. **21**. 604—7. Trier.) PROSKAUER.

A. Rohde, *Über die Angreifbarkeit der Nickelkochgeschirre durch organische Säuren.* Verschiedene Nickelgeschirre wurden sowohl mit (2 und 4%igen) Säure- (Milchsäure-, Essigsäure-, Citronensäure-, Weinsäure- u. Buttersäure-)Lagg. in der Kälte, als auch in der Wärme verschieden lange behandelt. Bei den in der Kälte angestellten Verss. war die Anwendung der Säure von 2 oder 4% Gehalt von ziemlich dem gleichen Resultate; dagegen führten bei den heifs angestellten Verss. auch die chem. stärkeren Säuren im allgemeinen einen stärkeren Gewichtsverlust der Gefäfse herbei. Allerdings trifft dies bei der Wein- und Citronensäure nicht ganz zu, was Vf. auf gewisse Temperaturunterschiede beim Erhitzen zurückführt. Mit Ausnahme der Buttersäure war zwischen den anderen angewandten org. Säuren hinsichtlich der Stärke ihres Angreifens kein wesentlicher Unterschied vorhanden, und hat Vf. sich daher auch hauptsächlich auf die Anwendung der Essigsäure, deren Einfluſs neben der Milchsäure sich noch am bedeutendsten erwies, beschränkt. Die Innenfläche der Geschirre bot in allen Fällen bereits nach Ablauf des ersten Vers., und soweit die betr. Säure mit derselben überhaupt in Berührung getreten war, ein leicht angeätztes Aussehen dar. Einige Geschirre zeigten nach der Behandlung mit Salzsäure an einzelnen Stellen eine schwarz-bräunliche Ätzung, welche auf eine Verunreinigung des Nickelbleches mit Eisen zurückzuführen ist. Nickelblech nämlich, welches untersucht wurde, enthielt fast 0,5% Eisen. Der durch die Einw. der Säuren bedingte Gewichtsverlust der Geschirre war in der That durch in Lsg. gegangenes Nickel bedingt. Die unter-

suchten Gefäfse zeigten keinerlei Vernietungsstellen. Im allgemeinen kann die Schädlichkeit der Nickelgeschirre verneint werden, vorausgesetzt, dafs die letzteren aus einer renommierten Fabrik stammen. (AH. 9. 331—49.) PROSKAUER.

Richard Thal, *Chemische Untersuchung von Fleisch-, Wild- u. Fleischgemüsekonserven aus der Fabrik von Heinrich Göggінger in Riga.* Die mittlere prozentische Zus. dieser Konserven betrug:

	Inhalt der Büchse	Wasser	N-Substanz	Fett	Salze	N-freie Extraktstoffe
A. *Wurstkonserven:*						
Rigaer Zieschen	170 g { Zieschen 150 g	61,99	12,07	22,06	2,72	1,14
	{ Flüssigk. 28 g	93,61	2,09	Spur	3,66	0,63
Rigaer Picknickwurst . .	431 g { Würste 200 g	59,25	11,47	27,50	1,23	0,47
	{ Flüssigk. 231 g	97,06	1,07	0,006	1,84	0,005
Rigaer Jagdwurst	452 g { Würste 175 g	50,71	12,34	34,74	1,67	0,52
	{ Flüssigk. 277 g	96,64	1,05	0,0014	2,20	0,095
Rigaer Leberwurst . . .	465 g { Würste 380 g	41,07	8,36	45,98	2,10	2,47
	{ Gallerte 85 g	90,66	2,91	0,17	4,19	2,04
Rigaer Blutwurst	450 g { Würste 325 g	47,90	7,70	40,04	3,88	0,46
	{ Gallerte 125 g	92,63	4,58	0,54	2,21	0,01
Imbifswürstchen	408 g { Würste 266 g	56,06	10,98	30,10	2,13	0,81
	{ Flüssigk. 142 g	91,02	2,21	2,89	3,58	0,28
Livländische Knackwurst .	445 g { Würste 175 g	53,61	17,79	26,56	1,81	0,205
	{ Flüssigk. 270 g	94,58	2,26	—	2,89	0,259
Gestowtes Sauerkraut mit	{ Zieschen 105 g	53,79	11,13	30,18	1,25	3,62
frischen Zieschen . . .	428 g { Sauer-					
	{ kraut 323 g	75,91	1,70	16,80	1,77	3,80
B. *Gemischte Fleischkonserven.*						
Rinderzunge in Bouillon .	1140 g { Zunge 528 g	61,35	23,28	11,73	2,54	1,08
	{ Bouillon 605 g	91,77	3,71	0,14	3,74	0,62
	{ Knochen 7 g					
Fricassee aus jung. Hühnern	435 g { Fricassee 400,5 g	70,77	10,73	12,58	2,08	3,82
	{ Knochen 25,5 g					
Kurischer Schinken . . .	457 g { Schinken 320 g	45,44	16,39	35,52	1,93	0,69
	{ Fl. 137 g	92,33	0,33	0,034	4,32	2,97
Schinkenmark	194 g	33,54	12,10	50,02	2,66	0,87
Ferkelgallert	460 g { Ferkelfl. 260 g	50,43	20,44	27,29	1,81	0,02
	{ Gallerte 200 g	83,39	11,05	0,88	3,37	1,31
Schmorbraten	483 g { Fleisch 230 g	62,14	30,57	4,37	1,59	1,33
	{ Sauce incl.					
	{ Kartoff. 253 g	62,13	4,22	25,16	2,32	6,17
C. *Wildkonserven.*						
Dammhirschbraten . . .	467 g { Fleisch 328 g	53,044	26,50	18,33	1,64	0,48
	{ Sauce 107 g	9,57	3,94	84,93	1,13	0,43
	{ Knochen 32 g					
Elchbraten (in Würfeln geschmort)	487 g { Fleisch 300 g	60,12	24,97	8,66	2,53	3,71
	{ Sauce 187 g	44,93	7,66	41,59	1,86	3,95
Hasenbraten	433 g { Fleisch 255 g	61,77	24,19	9,48	1,84	2,71
	{ Sauce 153 g	55,28	8,62	33,29	1,59	1,20
	{ Knochen 25 g					
Rehbraten	422 g { Fleisch 280 g	59,93	25,74	12,05	1,49	0,78
	{ Sauce 142 g	52,38	7,01	38,31	1,77	0,53
Fasanenbraten	438 g { Fleisch 277 g	62,70	25,53	8,91	2,85	0,009
	{ Sauce 138 g	53,55	6,57	1,19	2,46	3,23
	{ Knochen 23 g					

	Inhalt der Büchse		Wasser	N-Substanz	Fett	Salze	N-freie Extraktstoffe
Haselhühner geschmort . .	425 g	Fleisch 270 g	60,38	21,83	14,08	1,63	2,06
		Sauce 135 g	58,73	6,38	30,45	1,91	2,52
		Knochen 20 g					
Junger Auerhahn geschmort	485 g	Fleisch 292 g	61,17	21,61	13,65	1,60	1,96
		Sauce 115 g	56,28	5,20	36,31	1,57	0,63
		Knochen 28 g					
Junge Rebhühner geschmort	420 g	Fleisch 229 g	59,90	23,38	12,73	2,50	1,47
		Sauce 170 g	54,82	6,10	33,38	2,12	3,56
		Knochen 21 g					
Junge Birkhühner geschmort	423 g	Fleisch 264 g	64,68	2,94	8,75	1,96	1,66
		Sauce 133 g	69,11	6,04	18,93	1,77	4,13
		Knochen 26 g					
Waldschnepfe	425 g	Fleisch 190 g	57,48	22,95	16,69	2,51	0,36
		Sauce 210 g	51,95	11,33	34,13	2,28	0,31
		Knochen 25 g					
Zwei Becassinen	423 g	Fleisch 175 g	58,68	21,89	15,87	3,11	0,45
		Sauce 221 g	55,83	8,76	32,10	2,75	0,55
		Knochen 27 g					
D. *Suppen.*							
Bouillon mit Rindfleisch u. Gemüse	885 g	Fleisch 245 g	60,03	21,83	16,15	1,52	0,46
		Gemüse 32 g	89,48	2,66	0,47	1,89	5,49
		Flüssige Suppe 608 g	97,73	0,84	0,02	1,33	0,07
Hühnersuppe mit Erbsen und Julienne	890 g	Hühnerfleisch 285 g	75,42	15,48	7,61	1,37	0,11
		Erbsen u. Julienne 70 g	79,40	5,42	1,49	1,26	12,40
		Suppe 500 g	95,18	2,68	0,38	1,17	0,57
		Knochen 35 g					
Hechtsuppe mit Gemüse .	915 g	Hechtfleisch 210 g	74,65	17,03	4,91	1,69	1,72
		Gemüse 50 g	78,24	2,49	0,20	1,25	17,81
		Flüssige Suppe 625 g	91,85	2,69	0,92	1,17	3,36
		Knochen 30 g					
Erbsenpurée suppe mit Schweinefleisch	928 g	Fleisch 245 g	53,48	16,24	28,07	1,11	1,08
		Erbsensuppe 683 g	75,45	4,98	7,51	1,21	10,85
E. *Konzentrierte Nährkonserven.*							
Ofengrütze mit Schweinefleisch	835 g	Fleisch 180 g	34,35	14,34	47,17	1,64	2,49
		Ofengrütze 655 g	49,85	4,64	19,29	1,74	24,47
Maccaroni mit Schinken .	855 g	Maccaroni 585 g	61,47	6,21	4,48	1,18	26,66
		Schinken 270 g	48,56	21,00	28,72	1,27	0,44
Geröstete Buchweizengraupe mit Speck	738 g	Buchweizengraupe 583 g	15,27	10,26	14,76	2,64	57,06
		Speck 150 g	22,13	11,02	61,46	5,17	0,21
		Knochen 5 g					
Erbswurstpräparat mit Speck	908 g	Erbswurst 758 g	20,87	12,04	26,71	9,77	30,61
		Speck 150 g	16,26	23,08	50,93	5,20	4,52

Vf. bemerkt noch, dafs alle untersuchten Konserven frei von metallischen Verbb. und Antisepticis waren. Aussehen, Geschmacks- und Geruchsprobe berechtigen zur

Annahme, daſs nur das beste Material zur Herstellung derselben diente. Die Verteilung der animalischen Bestandteile in den einzelnen Büchsen ist eine verhältnismäſsig sehr gleichmäſsige, woraus sich schlieſsen läſst, daſs dieser bei Massenverpflegung überaus wichtigen Anforderung seitens der Fabrikanten genügend Rechnung getragen wird. Auf Grund der Nährgeldberechnung ergiebt sich, daſs die konz. Nährkonserven wirklich preiswürdig sind. Der sorgfältig hermetische Verschluſs, der nicht nach innen vorragt, macht die bedeutende Widerstandsfähigkeit der Konserven gegen Verderbnis erklärlich. (PRu. **28**. 449—54. 465—70. 481—88. 497—503. 513—18. 530—36. 545—49. 16/7—27/8. [März.] Petersb. Semenowsches Alexander-Militär-Hospital.) PROSKAUER.

A. Stift, *Einige Analysen von Suppen- und Gemüsekonserven.* Die Konserven werden durch überhitzten Dampf gleichsam für die Verdauung aufgeschlossen, indem die Zellwände zerstört werden, und es ist dann leicht, die unverdauliche Cellulose abzuscheiden. Die so präparierten Leguminosen werden dann getrocknet, zu feinem Mehle gemahlen und können zur Darst. von konz. Suppentafeln oder Leguminosensuppen verwendet werden. Die Resultate der vom Vf. untersuchten Konserven sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Konserven von KNORR	Wasser	Trockensubstanz	Eiweiſs	Sonst. N	Fett	Stärke	Rohfaser	Asche	Von 100 Tln. N sind verdaulich
Gekochtes Erbsenmehl . . .	7,87	92,13	23,44	4,02	1,98	61,98	0,53	2,75	91,26
„ Linsenmehl . . .	9,03	90,97	23,81	5,05	1,94	59,20	0,67	2,44	95,76
„ Bohnenmehl . . .	8,51	91,49	21,50	2,88	2,37	63,73	0,75	3,40	94,41
KNORR's Hafermehl	7,71	92,29	12,19	0,0	7,94	69,43	2,03	1,25	88,88
Gerstenschleimmehl	9,82	90,18	7,81	0,22	1,27	72,03	0,72	1,85	90,42
Grünkernsuppe	9,53	90,47	8,56	1,85	3,28	72,94	1,80	1,68	86,54
KNORR's Grünkernextrakt . .	6,53	93,47	6,31	2,67	1,62	65,80	0,50	16,19	92,07
Hafergrütze	7,68	92,32	13,13	0,21	8,34	65,60	2,40	1,95	88,53
Tapioca Julienne	11,50	88,50	1,44	2,12	0,69	80,09	1,90	1,60	36,73
Eiergerstl	11,16	89,84	8,56	3,66	1,96	72,56	0,60	0,57	87,29
Julienne, feine Mischung . .	7,33	92,67	6,63	4,53	1,79	79,00	1,20	5,35	92,99
Konserven von MAGGI.									
Grünerbsenkräutersuppe . . .	14,43	85,57	9,35	1,09	7,49	50,46	1,50	14,56	84,55
Grünerbsen mit Grünzeug . .	9,87	90,13	21,69	3,56	1,64	57,35	1,70	2,88	95,17
Gekochtes Erbsenmehl (gelb) .	9,58	90,42	24,31	4,00	1,78	56,40	1,20	2,65	94,90
Golderbsen mit Reis	11,19	89,81	14,50	2,81	1,01	68,01	0,76	1,57	92,24
Bohnen mit Gerste	10,55	89,45	16,56	1,94	7,22	60,28	1,43	2,46	90,51
Zea (Mais)	9,05	90,95	29,81	1,13	1,65			3,56	95,03

(ZNH. **3**. 163—65. Aug. Wien. Chem.-Techn. Versuchsstat. d. Zentralver. f. Rübenz.-Ind. in Österr.-Ungarn.) PROSKAUER.

Adolf F. Jolles, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Molkereiprodukte, in Bezug auf ihre Zusammensetzung, Verfälschungen und den Nachweis der letzteren.* Vf. thut dar, daſs die Kuhmilch keine konstante Zus. besitzt, und daſs daher die sorgfältige Feststellung der örtlichen Grenzzahlen sehr wichtig ist, denn nur unter Berücksichtigung dieser ist der Chemiker im stande, mit gutem Gewissen an die Prüfung und Beurteilung der Milch heranzutreten. Ganz kurz wird dann der fehlerhaften Milch Erwähnung gethan, und schlieſslich werden die gewöhnlichen Milchverfälschungen, sowie die bekannten analytischen Methoden zu ihrer Entdeckung besprochen. Chemikalien, selbst doppeltkohlensaures Natron, als konservierende Zusätze zur Milch sind unstatthaft. (ZNH. **3**. 125—27. 149—52. Juni u. Juli. [6/1.*] Wien. Klub der Land- und Forstwirte.) PROSKAUER.

H. Knaull, *Untersuchungen über die Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken.* Mit der Zunahme des Fettgehaltes geht eine Abnahme der Eiweifsstoffe, des Zuckers, der Asche Hand in Hand, wenngleich nicht in demselben Mafse. Die einzelnen Milchportionen unterschieden sich zwar sehr in ihrer Zusammensetzung, doch war die mittlere Zus. der gesamten, an je einem Tage gewonnenen Milchquanten eine gleichmäfsige, was für eine gleichmäfsige Absonderung sämtlicher Milchbestandteile spricht, während die verschiedene Zus. der einzelnen Milchproben eines Gemelkes auf eine mechanische Differenzierung des Fettgehaltes im Sinne der FLEISCHMANN'schen Auslegungen zurückzuführen sein dürfte. Das öftere Melken bewirkt wohl eine vermehrte Milchabsonderung, nicht aber eine einseitige Absonderung eines einzelnen Bestandteiles. Diese erstere ist nicht auf den Melkreiz als solchen, sondern auf den Zustand der relativen Leere der Drüse zurückzuführen, während umgekehrt bei gefüllten Drüsenräumen die Thätigkeit der Drüse eine geringere ist. Zu häufiges Melken setzt jedoch die Thätigkeit der Drüse ebenfalls herab. (Diss. Halle; VNa. **4**. 4—5.) PROSKAUER.

E. Hess, F. Schaffer und **St. Bondzynski**, *Die Euterentzündungen des Rindviehes und ihre Bedeutung für die Milchwirtschaft.* Die Milch von Kühen mit parenchymatöser Euterentzündung bildet beim Stehen rasch zwei Schichten, wobei die Albuminate sich meist als Gerinnsel absetzen; der Milchzuckergehalt nimmt ab, der Gehalt an Asche steigt. Die Phosphate in letzterer sind stark vermindert, die Chloride hatten stark zugenommen. Milch bei der „gelben Galt" ist anfangs wss. bläulich, später rosarot, bräunlich, gewöhnlich aber gelblich, viele Caseïnflocken enthaltend; dann wurde sie schleimig, klebrig, stark fadenziehend; der Geruch war normal, der Geschmack stark salzig. Die Milch zeigt einen erhöhten Gehalt an W. und Eiweifs, während Fett und Milchzuckergehalt, sowie die Trockensubstanz überhaupt stark zurückstehen. Die Rk. ist deutlich sauer. Als Ursache der Krankheit ist ein Streptococcus gefunden worden. — Die Milch, welche bis zum plötzlichen Aufhören der Milchsekretion — was man gleichfalls als Galt bezeichnet — abgeschieden wird, hat eine ähnliche Beschaffenheit u. Zus., wie bei gelbem Galt; P_2O_5 betrug in einem solchen Falle 7,35% und das Cl 35,76% (gegen 28,45% und 14,28% bei normaler Milch) der Asche. Die Krankheit ist nicht übertragbar. (LSchw. **2**. 37; VNa **4**. 6—7.) PROSK.

N. Passerini, *Entfernung des ranzigen Geschmackes aus Ölen mit Hilfe von Kaolin.* Man versetzt die Öle mit 3—4% Kaolin und verrührt mit W. während 10 Minuten, läfst 2—3 Stunden stehen, verrührt neuerdings und wiederholt dies dreimal des Tages eine Woche hindurch. Sodann wird das Öl abgehoben und das Kaolin auf ein Leinenfilter geworfen. Bei diesem Verfahren mufs man an einem kühlen Orte arbeiten, die Gefäfse sehr reinlich halten und das Öl nach der Behandlung nicht lange Zeit aufbewahren. Das Kaolin kann, nach dem Waschen mit Alkalilauge, von neuem Verwendung finden. (Staz. **16**. 823. Juni.) BORNTRÄGER.

Röttger, *Über Analysen echter reiner Pfeffersorten.* Vf. stellt das seit dem J. 1884 veröffentlichte Material über Pfefferunterss. zusammen. Es werden erwähnt: 1. die Cellulosebestimmungen in Pfeffersorten von RABOURDIN (JPCh. [5.] **9**. 289); 2. von W. LENZ (**85**. 70); 3. Pfefferanalysen von H. WEIGMANN (**86**. 744); 4. desgl. von HEISCH (Anl. **11**. 186); 5. Cellulosebestimmungen von A. W. STOKES (**87**. 1418); 6. desgl. von C. HEISCH (Anl. **12**. 147); 7. Analysen von langem Pfeffer durch J. CAMPBELL BROWN (Anl. **12**. 68); 8. Harz- u. Piperinbestimmungen von T. STEVENSON (**87**. 1331); 9. Gewichtsbestimmungen ganzer Pfefferkörner von E. H. (**88**. 259); 10. dasselbe von W. BLYTH (Food, their comp. 1888) und 11. Unters. einer Anzahl von Pfeffersorten von ZEITLER (**88**. 1514). Ein Anhang enthält die von den genannten Autoren angewandten Methoden. (AH. **9**. 362—68. Würzburg. Lab. d. kgl. Unters.-Anstalt.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

B. Kohlmann, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.* Die von den verschiedenen Fetten angegebenen FF. zeigen oft beträchtliche Abweichungen: z. B. Hammeltalg (F. 46—51°), Kuhbutter (F. 27—37°), Schweinefett (F. 28—46°) etc., und beruht nach dem Vf. dieses in den verschiedenen Methoden der F.-Bestimmungen. Solche Methoden sind u. a. von BACH, WIMMEL, POHL beschrieben. Nach der einen Vorschrift soll man das Fett in einem Becherglase erwärmen, mit einem Thermometer umrühren und ablesen, sobald die ganze Masse klar ist. Nach einer anderen Vorschrift bringt man das Fett auf die Thermometerkugel und beobachtet, bei welcher Temperatur sich das Fett beim Erwärmen in W. ablöst. Bei diesen und anderen Methoden sind u. a. folgende Fehlerquellen vorhanden. 1. werden die Fette, bevor sie schmelzen, weich und dadurch schon leicht verschiebbar. 2. werden sie vor ihrem F. schon durchscheinend und 3. entstehen störende Wärmeströme in der Fl., die wohl durch lebhaftes Umrühren unschädlich gemacht werden können, aber dadurch die Beobachtung erschweren. Vf. giebt nun folgende Methode an, welche darauf beruht, daſs ein in das Fett eintauchender Platindraht (1—2 mm lang, von 0,5 mm Durchmesser) sofort sinkt, sobald das Fett geschmolzen ist. Der F. wird an einem Thermometer, dessen Kugel auf gleicher Höhe mit dem Platindrahte sich befindet, abgelesen. Die Erwärmung geschieht mittels eines Luftbades, welches aus einem Mantel aus Eisenblech besteht, der rings geschlossen und unten mit einigen Luftlöchern versehen ist. Derselbe trägt oben einen runden Wasserbehälter, auf welchem mittels eines Blechringes ein Glascylinder befestigt ist, in welchem das mit Fett beschickte Röhrchen (6—8 cm lang mit 1 mm lichtem Durchmesser) und das Thermometer, beide mittels Korkplatten befestigt, sich befinden. Die Erwärmung geschieht durch eine gewöhnliche Spirituslampe. Da man nach dieser Methode sehr gut übereinstimmende Zahlen erhält, so wird man einerseits aus dem berechneten (GROSHAUS'sche Methode) und dem gefundenen F. auf die Reinheit des Fettes schlieſsen und andererseits auch Aufklärung über die Angaben erhalten können, daſs der F. eines Fettes sich mit dessem Alter ändert. Der Apparat ist abgebildet. (Ar. **227**. 828—33. 30/9. Leipzig.) WACHTER.

Gerhardt Krüss und **Hermann Moraht**, *Zur spektrokolorimetrischen Eisen-, bezw. Rhodanbestimmung.* VIERORDT hatte zur Bestimmung von Rhodanverbb. die Messung der durch Eisenrhodanidlsgg. hervorgerufenen Lichtabsorption an bestimmten Stellen des Spektrums vorgeschlagen. Vff. glaubten, daſs sich auch zur Eisenbestimmung z. B. in Ggw. von Beryllerde dieselbe Methode eignen würde. Bei ihren Verss., die Stärke der durch Eisenrhodanidlsgg. hervorgerufenen Absorption unter wechselnden Versuchsbedingungen zu ermitteln, fanden sie, daſs das Maximum der Absorption eintritt, wenn auf ein Mol. Eisenchlorid, bezw. Eisenalaun 12 Mol. Rhodankalium oder Rhodanammon kommen. Die Bildung der gefärbten Eisenrhodanverb. erfolgt also nicht nach dem allgemein als richtig angenommenen Schema: $FeCl_3 + 3\,KCNS = Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$; vielmehr wird ein Kaliumeisenrhodanid von der wahrscheinlichen Formel $Fe(CNS)_3.9KCNS$ gebildet. Aber auch diese Verb. bewirkt nicht unter allen Bedingungen gleiche Lichtabsorption, sondern es treten schwankende Resultate auf, weil das Eisendoppelrhodanid sehr leicht durch W., Säuren und Salze zersetzt wird. Es ist also nicht möglich, auf die Absorptionsverhältnisse eine Eisen- oder Rhodanbestimmung zu gründen (vgl. **89**. II. 738.). (B. **22**. 2054—60. München. 6/8.) BODL.

F. E. Nelson, *Darst. der Seifenlösung für Clarke's Härtebestimmung im W.* Trotz der Unvollkommenheit dieser Methode wird dieselbe doch nicht aus den Laboratorien verschwinden, und Vf. giebt daher eine einfache Vorschrift zur Herstellung der Lsg. 1 g reiner Palmitinsäure wurde in einem geringen Volum Spiritus

gelöst und mit 4 ccm normaler Sodalsg. (Calc.-Aeq. 3,9 ccm) neutralisiert. Dieses Volum Sodalsg. ist äquivalent 4×50 mg $CaCO_3$ und wurde daher auf 200 ccm verdünnt, indem so viel wss. Spiritus zugesetzt wurde, dafs der %gehalt an A. in der Lsg. 35 betrug. Die Lsg. giebt konstante Resultate, welche bei W., das nur Calciumcarbonat enthält, nahe mit dem Gehalte an $CaCO_3$ übereinstimmen. Anstatt der reinen Palmitinsäure können auch fette Säuren aus gewöhnlichem Talg angewandt werden, indem man bei Ggw. von Phenolphtalein als Indikator neutralisiert und gemäfs der Anzahl verbrauchter ccm Normalalkali verdünnt. (ChN. **60**. 182 13/8.)

SACHSSE.

W. H. Seamon, *Nachweis von Jod.* Die zu prüfende Lsg. wird mit einigen Tropfen $PtCl_4$ versetzt; ist wenig Jod vorhanden, so entsteht eine schön rote Färbung infolge der Bildung von Platinjodid; bei viel Jod scheidet sich ein bräunlicher Niederschlag ab. Die Lsg. mufs neutral oder mit H_2SO_4 schwach angesäuert sein. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 65789. (JACh. **3**. 270.)

ARENDT.

L. Ilosvay de N. Ilosva, *Über die Reaktionen der salpetrigen Säure und Salpetersäure.* Während das Diphenylamin durch alle oxydierend wirkenden Körper mit Ausnahme des Jods blau gefärbt wird, bildet die von GRIES vorgeschlagene Sulfanilsäure mit Naphtylamin ein spezifisches Reagens auf salpetrige Säure. Das Reagens entweder in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung ist sehr scharf, wenn aber die Menge der salpetrigen Säure sehr gering wird, wie 1 : 1000 Millionen, so tritt selbst in erwärmten Lsgg. die Rk. nicht vor 15—20 Minuten ein, während in der Kälte in salzsaurer Lsg. eine Stunde, in schwefelsaurer Lsg. mehrere Stunden dazu gehören. Man ist dann nicht sicher, ob die salpetrige Säure sich ursprünglich in der Lsg. befindet oder aus der Luft aufgenommen wird. Aus diesem Grunde hat Vf. versucht, die Rk. zu beschleunigen. Hierzu ist die Essigsäure geeignet, sowohl in kalter als warmer Lsg. Löst man Sulfanilsäure und Naphtylamin in verd. Essigsäure, so tritt die Rk., wenn die Menge der salpetrigen Säure das Verhältnis 1 : 1000 Mill. nicht überschreitet, in der Kälte in 5—6 Minuten, in der Wärme in 1 Minute ein. Man l. 0,5 g Sulfanilsäure und 0,05 g Naphtylamin in 150 ccm verd. Essigsäure; erstere Lsg. ist unveränderlich, letztere färbt sich am Lichte blauviolett. Auch festes Naphtylamin wird allmählich blau und giebt keine farblose Lsg. mehr. Man erhält nun solche auch von einem blau gewordenen Naphtylamin, wenn man 0,1 g in 20 ccm W. kocht und die farblose Lsg. von dem geschmolzenen Naphtylamin abgiefst und dann mit 150 g verd. Essigsäure versetzt. Anwendung von Tierkohle, wie GRIES empfohlen hat, ist nicht vorteilhaft.

Um die Bildung der Diazobenzolsulfosäure zu beschleunigen, erwärmt Vf. die Mischung der Sulfanilsäure mit der Lsg. auf 70—80° und setzt dann die Lsg. des Naphtylamins zu. Zu quantitativen Bestimmungen der salpetrigen Säure lassen sich diese Farbenreaktionen nicht verwenden.

Das Diphenylamin ist ein Reagens auf Salpetersäure von nicht allzu grofser Feinheit. Die Grenze liegt nach dem Vf. bei 1 : 95000. Bei geringeren Konzentrationen mufs man im gereinigten Luftstrome eindampfen, oder man reduziert besser die Salpetersäure zu salpetriger Säure, was mit granuliertem Zink geschieht, nachdem man zuvor die salpetrige Säure durch Harnstoff nach dem Verfahren von PECCINI (ZA. 1880. 354) zerstört hat. (BPar. [3.] **2**. 347/51. 20/9.)

SACHSSE.

Henri Lasne, *Bemerkungen über die Analyse der Phosphate.* Vf. will eine Anleitung zur vollständigen Analyse geben, welche nach seiner Meinung vielfach falsch ausgeführt wird. Die Bestimmung des gebundenen W., der organischen Substanz und der CO_2 geschieht zusammen durch Glühen. Die in einem besonderen Versuch bestimmte CO_2 wird von dem Glühverlust abgezogen. Bei der Bestimmung des unl. Rückstandes der Phosphate ist zu beachten, dafs derselbe um eine dem SiF_4

entsprechende Menge von SiO_2 vermindert worden ist, die man nach Berechnung aus dem F. wieder zufügen muſs. Zur Bestimmung des Fluors benutzt Vf. die von ihm früher (**88**. 1240) angegebene Methode. Die übrigen Bestandteile werden in der auf gewöhnliche Weise bereiteten Lsg. bestimmt. Vf. setzt zu der Lsg. von 0,5 g Phosphat 30 ccm Citronensäurelsg. (330 g pro l), 75 ccm Ammoniak und 20 ccm einer ammoniakal. $MgCl_2$ Lsg. (entsprechend 50 g $MgCO_3$ pro l), rührt lebhaft um und filtriert nach 12 Stunden. Vf. unterwirft das Verfahren einer ausführlichen Kritik. Zur Bestimmung des Kalks hat man Fällung in der Kälte mit oxalsaurem Ammoniak aus schwach essigsaurer Lsg. empfohlen. Vf. hebt hervor, daſs der Nd. weder vollständig ist, noch frei von Phosphorsäure, Eisen oder Thonerde, und beschreibt ein ziemlich umständliches Verfahren zur Reinigung des Nd. und zur Gewinnung des der ersten Fällung entgangenen Kalks. Bei allen Analysen, welche Vf. anstellte, reichten die Mengen der Säuren aus, um die Basen zu binden. Freier Kalk, den man in Phosphaten hat finden wollen, war nicht vorhanden und ist, wo er gefunden wurde, auf Fehler in der Analyse zurückzuführen. (BPar. [3.] 2. 313—24. 20/9.) SACHSSE.

G. Arth, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke.* Zur Bestimmung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak muſs man zur Abscheidung der SiO_2 mit HCl und das Filtrat zur Zerstörung der HCl mehrfach mit Salpetersäure eindampfen. Bei der letzteren Operation nun, wenn die HCl schon fast vollständig verschwunden ist, bildet sich in der konz. Fl. ein gelblicher, körniger Nd., welcher sich weder in kalter, noch warmer konz. oder verd. Salpetersäure wieder auflöst. Die Zus. desselben ist $FeP_2O_8.4H_2O$ bei 100—105° getrocknet. Das Salz ist in starker HCl, namentlich bei höherer Temperatur l. In seiner Zus. gleicht es dem Eisenphosphat, welches man durch Fällung eines neutralen Eisenoxydsalzes mit Dinatriumphosphat erhält, dieses ist aber selbst in verd. Mineralsäure ll. und verliert bei 110° sein W., während das Salz des Vf. viel weniger l. ist und bei 110° kein W. verliert. Beide Salze scheinen dieselbe Phosphorsäure zu enthalten, aber das aus ihnen durch Kali oder Natron abgeschiedene Eisenoxyd ist schon nach seinem äuſseren Ansehen verschieden, und auſserdem zeigte ein vorläufiger Versuch, daſs auch die Bildungswärme beider Salze verschieden ist. Es scheinen also allotropische Modifikationen ein und derselben Verb. zu sein mit ähnlichen Unterschieden, wie sie die verschiedenen Arten des Eisenoxyds mit Bezug auf ihre Löslichkeit selbst darbieten. Man kann übrigens das wl. Phosphat auch aus Eisenchlorid darstellen, wenn man dasselbe mit Dinatriumphosphat in dem Verhältnisse von 4 Mol. : 1 Mol. etwas mit überschüssiger Salpetersäure eindampft. Sobald die Fl. dicklich wird, entsteht eine reichliche Abscheidung des fraglichen Phosphats. Durch Eindampfen eines Gemenges von Eisenchlorid mit Natriumphosphat und Salpetersäure konnte übrigens Vf. noch ein in Salpetersäure unl. blaſsrotes Phosphat gewinnen, welches 4 Mol. W. enthält und bei Zers. ein von dem oben erwähnten abweichendes Eisenoxyd lieferte. Diese dritte Modifikation wurde indes nur zufällig erhalten und lieſs sich nicht nach Willkür darstellen. (BPar. [3.] **2**. 324—27. 20/9.) SACHSSE.

Ad. Lecrenier, *Über die elektrolytische Bestimmung des Antimons.* Wenn man nach CLASSEN Sb aus der Lsg. seiner Sulfosalze durch den elektrischen Strom fällt, so muſs die Lsg. des Sulfosalzes völlig frei von Polysulfid sein, anderenfalls ist die Fällung nicht vollständig. Da dem in den Analysen erhaltenen Schwefelantimon stets Schwefel beigemengt ist, so ist also letzterer zunächst zu entfernen. CLASSEN erreicht dies, indem er die Lsg. des Sulfosalzes in der Wärme durch ammoniakalisches H_2O_2 oxydiert, worauf er dann von neuem Na- oder K-Monosulfid in entsprechender Menge zugiebt. Unter diesen Bedingungen erhält man eine vollständige Fällung des Sb. Dieser Nd. ist stets von einer feinen Schicht S bedeckt, welche man indes, wenn die Sb-Schicht kohärent genug ist, leicht mittels eines mit A. befeuchteten Leinwandläppchens entfernen kann. Bediente man sich zur Elektrolyse eines Stromes,

der mehr als 2 ccm Knallgas pro Minute liefert, so hat der Nd. nicht hinreichenden Zusammenhang, um dieser Reibung zu widerstehen. Um aber eine elektrolytische Bestimmung des Sb mit einem Strom von 0,5—2,0 ccm Knallgas pro Minute vornehmen zu können, sind etwa 12 Stunden erforderlich. Das Verfahren hat also gewisse Unbequemlichkeiten, welche sich, wie folgt, beseitigen lassen.

Die Sb-Lsg. wird, welches auch ihr Oxydationsgrad sein mag, mit einem Überschusse von Natriumsulfid versetzt. Zu der erhaltenen Fl. fügt man 50—75 ccm einer 20%igen Lsg. von krystallisiertem Natriumsulfid, erhitzt dann vorsichtig bis zur völligen Entfärbung, läfst erkalten und unterwirft die so erhaltene Fl. der Einw. des elektrischen Stromes. Zuweilen hat Vf. die Stromstärke bis auf 5 ccm Knallgas pro Minute gesteigert, vorteilhafter aber arbeitet man mit einem schwächeren Strome von höchstens 2,5 ccm. Geht die Menge Sb nicht über annähernd 0,2 g hinaus, so ist der Nd. aufserordentlich kohärent. In allen Fällen ist er frei von S und kann nach dem Waschen mit W., A. und Ä. gewogen werden. (ChZ. **13**. 1219. 18/9.)

SACHSSE.

Fernando Moldenhauer, *Kupfervitriol als Indikator beim Titrieren von Zink und Mangan.* Vf. bedient sich zum vollständigen Fällen des Zinks in ammoniakalischer Lsg. des Blutlaugensalzes, wobei er als Indikator eine 4%ige Lsg. von Kupfervitriol anwendet. Man benetzt mit derselben einen 5 cm breiten Streifen Filtrierpapier, so dafs der Länge des Streifens nach nur die Hälfte des Streifens von der Lsg. durchdrungen wird, dann trocknet man schnell. Beim Gebrauche teilt man diese Streifen in 2—4 mm breite Streifchen, welche zur Hälfte wegen des Kupfervitriols bläulich erscheinen. Indem man die Streifchen an dem bläulichen Ende hält, giebt man auf das weifse Ende einen Tropfen der gefällten Zinklsg. Die Fl. dringt schnell nach dem blauen Teile vor, und es erscheint auf der blauen Grenzlinie ein rötlicher Strich, so bald Überschufs von Ferrocyankalium vorhanden. Man kann kalt oder warm titrieren. Vf. arbeitet in der Regel mit warmer Fl., weil die grofse Ausbreitung des Tropfens und die Wärme dazu beitragen, das Ammoniak vollständig abzudunsten, damit die Rk. in nichts geschwächt werde. Die Blutlaugensalzlsg. ist $^1/_{10}$ normal. Gewöhnlich l. Vf. $2^1/_2$ g Probemehl und stellt damit 250 ccm Probeflüssigkeit her. Enthalten die Erze Mangan, dann ist zu empfehlen, eine schwefelsaure Lsg. herzustellen. Auf diese Weise läfst sich durch eine Filtration auch das Blei abscheiden, welches unter keiner Bedingung in die ammoniakalische Zinklsg. übergehen sollte. Das Filtrat fällt man mit H_2N, filtriert, wäscht aus, l. den Nd. nochmals in Schwefelsäure, fällt zum zweiten Male mit H_2N und filtriert. Ein Tl. der vereinigten und auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrate mufs sogleich titriert werden, ehe Trübung durch Oxydation eintritt. Ein anderer Tl. wird mit Schwefelsäure angesäuert, dann etwas Zinkoxyd zugesetzt, um neutral zu machen, zum Sieden erhitzt, und das Mn nach VOLHARD mit Permanganat bestimmt, was trotz der Anwesenheit von Ammonsulfat vollkommen gelingt. Es ist dann eine diesem Mn-Gehalte entsprechende Anzahl ccm von den bei der vorhergehenden Titrierung mit Ferrocyankalium erhaltenen abzuziehen.

Auch das Mn läfst sich leicht mit Ferrocyankalium titrieren, wofern man es ohne andere damit fällbare Stoffe in Lsg. hat. Man verfährt dabei umgekehrt, wie beim Zink. Man versetzt eine abgemessene $^1/_{10}$ Blutlaugensalzlsg. mit Salmiak und Ammoniak und tröpfelt so lange die schwachsaure oder neutrale Manganoxydullsg. hinein, bis die Rk. auf dem Kupferpapier eben nicht mehr eintritt. (ChZ. **13**. 1220. 18/9.)

SACHSSE.

L. de Koninck, *Bestimmung kleiner Mengen Chrom und Barium in Nahrungsmitteln.* Von Pfeffer oder Zuckerwaren, welche durch Bariumcarbonat und chromsaures Blei verfälscht sind, werden zur Bestimmung der letzteren zunächst mindestens 25 g verascht, hierauf der gewogene Rückstand mit der vierfachen Menge Natriumcarbonat und der vierfachen Menge Salpeter 15 Minuten lang geschmolzen und die

Schmelze dann mit W. ausgelaugt. Infolge Anwesenheit von Mangan ist die Lg. oft etwas grün gefärbt, in welchem Falle einige Tropfen A. hinzugesetzt werden u. gekocht wird. Man dampft nun bis auf ungefähr 20 ccm ein und vergleicht dann zur Best. der Chrommenge die schwach gelbe Farbe der Lg. in Reagensgläsern gleicher Dimensionen mit einer Kaliumchromatlsg. von bekanntem Gehalte. Zur Herstellung der letzteren bedient sich Vf. einer Kaliumchromatlsg., von welcher 1 ccm = 0,001 g Bleichromat entspricht. Zum sicheren Beweise der Anwesenheit von Chrom wird dasselbe schliefslich aus der angesäuerten Lg. mittels essigsauren Bleies ausgefällt. Der in W. unl. Teil der Schmelze wird mit verd. Salzsäure ausgezogen und aus der möglichst neutralisierten Lg. das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Barium wird schliefslich dadurch nachgewiesen und bestimmt, dafs man aus der stark sauren Fl. dasselbe mittels einer Lg. von schwefelsaurem Calcium als Bariumsulfat niederschlägt, letzteres dann zur Entfernung etwa vorhandenen Bleisulfates mit Natriumthiosulfit auswäscht und als $BaSO_4$ wägt. Ob Barium als Carbonat oder als Sulfat ursprünglich vorhanden war, läfst sich bei sehr geringem Zusatze nicht leicht feststellen. (PZtg. **78**. 594. 28/9. NedPh. Aug.) WACHTER.

L. Lapicque, *Schnelle Bestimmung des Eisens im Blute.* Bekanntlich läfst sich durch die rote Färbung, welche Sulfocyanate in Eisenoxydsalzen hervorrufen, die geringste Menge Eisen entdecken. Man kann die Rk. durch Messung der Farbenintensität aber auch zu quantitativen Bestimmungen benutzen. Diese Messung kann mit einem Kolorimeter von DUBOSCQ ausgeführt werden. Bei einer gewissen Dicke zeigt eine Lg. von Eisensulfocyanat eine orangene Nüance, welche bei einer schwachen Änderung in Rot oder Gelb übergeht. Man habe nun in dem Apparate ein Glas von genau dieser Nüance, so läfst sich die Dicke, bei welcher eine Fl.-Schicht betrachtet werden mufs, um Gleichheit der Farben zu erhalten, bis auf $^1/_{10}$ mm genau bestimmen. Vf. hat sich nun durch direkte Versuche überzeugt, dafs unter sonst gleichen Umständen und unter Einhaltung gewisser Konzentrationsgrenzen diese Dicken umgekehrt proportional der Menge des Eisens sind, welche in den Lgg. enthalten ist, d. h. seien e, e', e'' die beobachteten Dicken, f, f', f'' die Eisenmengen, so hat man $ef = e'f' = e''f''$. Ist e z. B. die beobachtete Dicke für eine Fl., welche auf 50 ccm 1 mg Fe als Oxyd und 2 g Ammoniaksulfocyanat enthält, so sind die Fe-Mengen der anderen Fll. $f' = \frac{e}{e'}$, $f'' = \frac{e}{e''}$.

Zur Ausführung dieser Bestimmung im Blute verfuhr Vf. folgendermafsen: 2 g Blut werden mit 3 ccm Schwefelsäure bis zum Verjagen des W. gekocht, man fügt dann nach Abkühlung einige Tropfen Salpetersäure zu und erhitzt wieder, wodurch man eine leicht grünlichgelb gefärbte Fl. erhält. Man verdünnt mit W. und kocht einige Minuten. Nach dem Abkühlen bringt man genau auf 40 ccm, wozu man 10 ccm einer 20%igen Ammoniaksulfocyanatlsg. setzt, und vergleicht nun mit dem farbigen Glase im Kolorimeter. Die beobachtete Dicke giebt durch Rechnung das in 2 g Blut enthaltene Eisen. (BPar. [3.] **2**. 295—97. 20/9.) SACHSE.

Werner, *Zum Zuckernachweise im Harn.* Im Anschlusse an die von SCHWEISSINGER (**89**. II. 515) mitgeteilte „Harnanalyse in der Praxis" führt Vf. an, dafs ihm die von MASCHKE angegebene Abänderung der BÖTTGER'schen Probe (**77**. 729) immer gute Resultate geliefert habe. Der Harn wird mit $^1/_4$—$^1/_2$ seines Volums Wolframsäurelsg. (75,0 einer 30%igen Essigsäure, 120 W., 30,0 Natriumwolframat) versetzt u. filtriert; im Filtrate darf durch Wolframsäure keine weitere Fällung mehr entstehen. Hierdurch sind Proteïnstoffe abgeschieden. Das Filtrat wird darauf mit Natronlauge und einer kleinen Menge Wismutsubnitrat auf H_2S geprüft. Bleibt das Wismut weifs, so wird aufgekocht, um die Bräunung oder Schwärzung als Zeichen für die Ggw. von Zucker hervorzurufen. Zeigt der Harn H_2S, so säuert man eine neue Probe

des Harns mit Essigsäure an, schüttelt kräftig mit einer Messerspitze von Wismutsubnitrat durch, filtriert und behandelt mit Wolframlsg., dann mit Wismutsalz und Alkali. (PCH. **30**. 515. 29/8.) PROSKAUER.

W. Stahl, *Die Bestimmung des Kupfergehaltes manganhaltiger Geschicke mittels Natriumsulfids (Pelouze'sche Methode).* Zur Entfernung des Mangans aus der Lsg., welche für die Titrierung des Kupfers mit Natriumsulfid nötig ist, versetzt man die möglichst eingeengte, aber noch stark salpetersaure Lsg. in der Siedehitze mit Kaliumchlorat, bis durch das Ausbleiben der gelblichgrünen Dämpfe von ClO_2 die Beendigung der Rk., d. h. Bildung und Ausscheidung von MnO_2 angezeigt ist. Man spült $KClO_3$, welches an den Glaswandungen haftet, mit wenig HNO_3 in die Fl., kocht kurze Zeit auf, verdünnt mäfsig mit k. W., versetzt mit NH_3 im Überschufs, filtriert und wäscht mit h. W. aus. Ist der Nd. beträchtlich, so mufs man die Lsg. (in Königswasser) wiederholen und nochmals fällen, um einen minimalen Rest von Kupfer in Lsg. zu bringen. Die vereinigten Filtrate sind frei von Mangan und zur Kupferbestimmung mit Natriumsulfid geeignet. Die Beleganalysen wiesen gut übereinstimmende Zahlen auf. (BHZ. **48**. 341—42. Niederfischbach bei Kirchen a. d. Sieg.) BODLÄNDER.

W. F. Brugman, *Bestimmung des Kupfers mittels Cyankalium.* Über den Einfluſs der Beimengungen des Kupfers auf das Resultat dieses Verfahrens giebt der Vf. folgendes an: Eisen ist ohne Einfluſs, darf aber nicht abfiltriert werden, da Eisenoxyd hartnäckig Kupfer zurückhält. Arsen fällt als Arsensäure mit dem Eisen heraus, Antimon bleibt als Antimonsäure unlöslich im Rückstand. Blei ist ebenfalls ohne Bedeutung, da dasselbe mit dem Ammoniak ausfällt; dagegen sind Zink, Silber, Nickel und Kobalt von nachteiligem Einfluſs und müssen unbedingt entfernt werden. Dies kann entweder mit Schwefelwasserstoff, metallischem Zink oder auch mit unterschwefelsaurem Natron geschehen; letzteres Verfahren hat Vf. mehrfach geprüft und vorzüglich befunden. Er führt dasselbe in folgender Weise aus: 1—3 g werden in Salpetersäure aufgelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, 5 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt und die Lsg. eingekocht, bis weiſse Dämpfe erscheinen. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit 50 ccm W. gelöst, das Silber mit einigen Tropfen Salzlsg. gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird auf 100—300 ccm gebracht, einige Kubikzentimeter Schwefelsäure zugefügt, bis nahe zum Sieden erhitzt und vorsichtig 2—4 g festes unterschwefelsaures Natron zugesetzt. Hierauf wird 10 Minuten lang gekocht, das ausgeschiedene Kupfersulfür abfiltriert und mit h. W. gewaschen. Zum Filtrieren eignet sich ein Filter, dessen Spitze abgeschnitten und durch einen Baumwollpfropfen ersetzt ist, vorzüglich. Das Filter wird naſs in einen Porzellantiegel gebracht und in der Muffel geglüht. Der Tiegelinhalt (Kupferoxyd) wird mit 5 ccm Salpetersäure durch Erwärmen in Lsg. gebracht, auf ein bestimmtes Volum verd., mit Ammoniak versetzt, bis die Lsg. eben blau wird, dann weitere 5 ccm Ammoniak zugefügt und titriert. Bei der Titerstellung ist genau die gleiche Menge Ammoniak, Säure und W. zu verwenden. (EM. 1889. 459; ZAng. 1889. 521.) ARENDT.

Ed. R. Squibb, *Wertbestimmung von rohem Cocaïn.* Nachdem in geeigneter Weise Durchschnittsproben des Rohcocaïns hergestellt worden sind, werden 0,5 g des Pulvers in 2 ccm HCl bis zur Lsg. erhitzt. Aus der Färbung der Lsg. kann man schon einen Schluſs auf die Stärke der Verunreinigung ziehen. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich aus der Lsg. kleine Krystalle des Hydrochlorides aus. Der Wassergehalt wird bei 91° bestimmt; im Minimum wurde 1%, im Maximum 6% W. gefunden, im allgemeinen selten über 3%. Zur Alkaloidbestimmung werden 2 g Rohcocaïn in einem tarierten Becherglase in 12 ccm Ä. von 0,725 bei 15,6° gel., dann wird filtriert, das Filtrat durch Nachwaschen des Rückstandes mit Ä. auf 45 bis 50 ccm gebracht und der Rückstand zurückgewogen. Die ätherische Lsg. wird im

Scheidetrichter mit 10 ccm Normaloxalsäure tüchtig geschüttelt, dann nochmals mit W. ausgewaschen. Die wss. Lsg. kommt dann in einen zweiten Scheidetrichter. Der Ä. wird im tarierten Becherglase eingedampft und der Rückstand gewogen. Dann wird der Gesamtgehalt der oxalsauren Cocaïnlsg. ermittelt, indem man zu der wss. Lsg. zum Freimachen der Base Sodalsg. im geringen Überschusse zusetzt, mit Ä. ausschüttelt und diese letztere Ausschüttelung im tarierten Glase vom Ä. befreit. Das Trocknen des Cocaïns geschieht wieder bei etwa 90°. Aus der Härte und Konsistenz der Krystalle läfst sich schon ein ziemlich sicherer Rückschluſs auf ihre Reinheit ziehen. (Pharm. Rundschau; Schw. W. **27**. 287—91. 23/8. Brooklyn.) PROSKAUER.

O. Lerch und **C. Schaerges**, *Über Cocaïn.* Vff. gründen eine Identitätsreaktion auf das Verhalten des Cocaïns beim Kochen, wobei dasselbe in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol zerfällt. Man löst Cocaïn in W. auf und fügt der Lsg. einen Tropfen Fe_2Cl_6 hinzu. Wird gekocht, so tritt eine orange und dann eine rote Färbung ein.

Die Resorcinschwefelsäure übertrifft alle anderen Reagenzien auf Salpetersäure an Intensität. (Schw. W. **27**. 293—95. 30/8.) PROSKAUER.

Chininfabrik Braunschweig, *Zur Farbenreaktion des Cocaïns.* Es wird, wie bereits HERSCHSOHN (**89**. II. 403) angab, mitgeteilt, daſs die von GOELDNER (**89**. II. 515) veröffentlichte Rk. auf Cocaïn mit Resorcinschwefelsäure durch die Ggw. von HNO_3 im Präparate GOELDNER's hervorgerufen worden war. (PZtg. **34**. 515. 24/8.) PROSKAUER.

E. Merck, *Zur vermeintlichen Farbenreaktion des Cocain. muriatic.* Auch Vf. hält die von GOELDNER (**89**. II. 515) beobachtete Cocaïnreaktion für eine HNO_3-Rk., die an Feinheit die $FeSO_4$- und Indigoreaktion übertrifft. (PZtg. **34**. 515—16. 24/8. Darmstadt.) PROSKAUER.

Casimir Wurster, *Essigsaures Ammoniak bei der Bestimmung der Nitrite nach Peter Gries.* Als Vf. die Beobachtung machte, daſs frischer, in Eisessig aufgefangener Speichel mit den GRIES'schen Reagenzien auf salpetrige Säure keine Rk. gab, sofort aber als einige Tropfen NH_3 zugesetzt wurden, nahm derselbe an, daſs das zugesetzte NH_3 durch den aktiven O des Speichels zu salpetriger Säure oxydiert werde (**89**. II. 798). Diese Erklärung war hinfällig, nachdem sich gezeigt hatte, daſs der Speichel mehr als genügend NH_3 enthält, um den aktiven O zu binden. Als Übergangsprod. bei der Oxydation des NH_3 ist die Bildung von Stickoxyd anzunehmen. Aufgelöstes Stickoxyd wirkt nur sehr langsam Farbstoff bildend auf die GRIES'schen Reagenzien ein. Die Farbstoffbildung findet aber fast momentan statt, sobald essigsaures Ammoniak vorhanden ist. Schon bei dem Nachweise der Nitrite tritt bei Anwendung von Eisessig die Nitritreaktion viel rascher ein, wie mit verd. Schwefelsäure. Mit Naphtylamin und Sulfanilsäure ist dies Verhalten besonders auffällig, weniger bei m-Phenylendiamin. Aber auch hier zeigt das essigsaure Ammoniak die Eigenschaft, den Eintritt der Nitritreaktion zu beschleunigen. Da die GRIES'schen Reagenzien jetzt allgemein bei der Wasserunters. Anwendung finden, und das W. neben Nitriten gewöhnlich etwas Ammoniaksalze enthält, so dürfte ein Zusatz von essigsaurem Ammoniak bei der Bestimmung der Nitrite sich von vornherein empfehlen. Als essigsaures Ammoniak benutzt Vf. eine Mischung von 4 Tln. Eisessig mit 3 Tln. NH_3 und setzt zu 10 ccm der zu prüfenden Fl. etwa $^1/_2$ ccm der Essigsäuremischung zu. Auf Vf.'s Veranlassung hat SCHUCHARDT in Görlitz beide GRIES'sche Reagenzien auf Nitrite in Papierform hergestellt u. bringt als gelbes GRIES'sches Reagenspapier das m-Phenylendiamin, als rotes GRIES'sches Reagenspapier das α-Naphtylamin und Sulfanilsäure in den Handel. Benetzung dieser Papiere mit essigsaurem Ammoniak erhöht deren Reaktionsfähigkeit. (B. **22**. 1909—10. 23/9.) SACHSSE.

Casimir Wurster, *Naphtylamin als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd bei Gegen-*

wart von Kochsalz. Speichel, der durch direkte Reizung der Mundschleimhaut mit festem Kochsalz gewonnen wird, färbt das rote GRIES'sche Reagens öfter violett oder blauviolett, anstatt daſs das normale Scharlachrot auftritt. Vergleichende Verss. ergaben nun, daſs ein Zusatz von Harnstoff oder anderen Amidoderivaten zu H_2O_2-haltigem Kochsalzspeichel die Nitritrk. ändert und zur Bildung eines violetten Farbstoffs führt, besonders ist dies der Fall auch für Leucin und Tyrosin. Die Ursache ist darin zu suchen, daſs die diazotierte Sulfanilsäure sich leichter mit den Amidoderivaten umsetzt, als mit dem α-Naphtylamin. Letzteres giebt nun für sich allein mit salpetriger Säure einen violetten Farbstoff. Aber auch H_2O_2 ist im stande, das α-Naphtylamin in einen blauen oder blauvioletten Farbstoff, wohl das altbekannte Naphtameïn überzuführen. Vf. legt dieser Rk. nur deshalb einen Wert bei, da das α-Naphtylamin deutlich zeigt, wie verschieden das H_2O_2 sich verhält, je nach der gleichzeitigen Anwesenheit scheinbar inaktiver Körper wie das Kochsalz. H_2O_2 wirkt bei Ggw. von Kochsalz auf das Naphtylamin wie das stark oxydierende Eisenchlorid farbstoffbildend ein. Auch die Oxydation des NH_3 durch H_2O_2 gelingt bei Ggw. von Kochsalz rasch. Speichel, der ganz frisch mit Eisessig keine Rk. auf Nitrite giebt, zeigt mit den GRIES'schen Reagenzien sofort Nitrite an, sobald er einige Zeit mit festem Kochsalz in Berührung war und nun erst mit Eisessig versetzt wird. (B. **22**. 1910—12. 23/9.) SACHSSE.

A. E. Slinn und **H. Stubbins**, *Ein einfacher Apparat zur Prüfung von Spiritus Ätheris nitrosi.* (Fig. 70.) Man kann sich leicht und billig einen Nitrometer herstellen, indem man eine Röhre bei *C* auszieht und mit einem Glasstabe *A*, dessen Spitze in der Hitze entsprechend geformt wird, verschlieſst. Man kalibriert das Rohr mit einem beliebigen Maſse und verbindet es durch den Kautschukschlauch mit *E*. Zur Prüfung von Spiritus Ätheris nitrosi füllt man durch Heben von *E* das andere Rohr bis *C* mit Salzwasser, gieſst dann die zu prüfende Fl. in *B*, senkt *E*, hebt den Glasstab und läſst die Fl. bis auf wenige Tropfen luftfrei in die Röhre einflieſsen. Man spült mit W. nach, bringt Jodkaliumlsg. auf dieselbe Weise in die Röhre und schlieſslich verd. H_2SO_4, schüttelt u. miſst das Volum des entwickelten Gases, nach dem man die Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren in gleiches Niveau gebracht hat. (PTr. [3.] **1002**. 181.) BODLÄNDER.

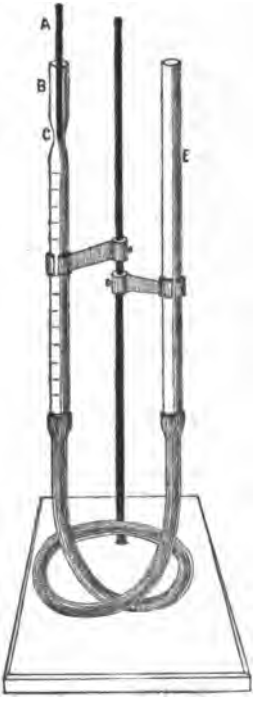


Fig. 70.

H. Hager, *Leichtes Verfahren, Ceresin, Ozokerit und Paraffin im Bienenwachse nachzuweisen.* Die Bestimmung des D. ist eine wesentliche Aufgabe bei der Unters. des Bienenwachses. Enthält dasselbe Feuchtigkeit, so ist eine Portion mit scharfem Messer in feine Blättchen zu zerschneiden u. diese an einen Ort zu stellen, dessen Temperatur 30° nicht überschreitet. Nach $1^1/_2$—2 Tagen werden die Wachsblättchen im Wasserbade geschmolzen u. das flüssige Wachs auf blankes Weiſsblech getropft. Die erstarrten Tropfen werden in verdünntem Spiritus unter Zusatz von reinem W. oder in einem Gemische aus 40 ccm 90%ig. Spiritus und 65 ccm destilliertem W. und unter weiterem nötigen Zusatz von Spiritus oder von W. der Schwimmprobe unterworfen, wobei die etwa an den Wachstropfen hängenden Luftblasen mittels Pinsels

zu beseitigen sind. Das D. des Wachses schwankt zwischen 0,956 und 0,964. Das bei dem Wachse junger Bienenstöcke angeblich vorkommende D. 0,945 ist fraglich, und ein D. unter 0,956 deutet auf Verfälschung. Um ein Wachs auf Ceresin, Ozokerit oder Paraffin zu prüfen, schm. man in einer ca. 5 cm weiten u. 1—2 cm tiefen Porzellanschale 1—2 g des in feine Lamellen geschnittenen, an der Luft ausgetrockneten Wachses und läfst nach dem Schmelzen die nur kleine Flamme weiter einwirken, bis sich Dampf zu entwickeln anfängt. Die Dämpfe fängt man in einem darüber gehaltenen $^1/_2$—$^3/_4$ Literglas mit weiter Öffnung auf, schliefst dasselbe und stellt es dann aufrecht beiseite. Diese Operation wird wiederholt, nötigenfalls durch Erhitzung neuen Wachses. Die zuerst entwickelten Dampfmassen bestehen nur aus Paraffin, während der zuletzt entwickelte Dampf schon pyrogene Prodd. des Wachses enthalten kann. Nachdem der Dampf sich total verdichtet hat, löst man den Beschlag der Glasgefäfse in etwa 3 ccm Chlf., verdampft von der Lsg. etwa 1—1,5 ccm in einem Reagierglas und verseift mit etwas Ätznatronlauge. Nach dem Erkalten schwimmt das Paraffin auf der klaren Lauge. Andere Tropfen der Chloroformlsg. verwendet man zur mkr. Prüfung des Verdunstungsrückstandes. Paraffin läfst sich an den vereinzelten Körnchen in klarem Felde erkennen. Unter dem Mikroskope bei geringer Vergröfserung bilden jene Körnchen meist erhabene Sterne mit oder ohne graues Mittelfeld und mit bogigen oder schlangenförmigen Strahlen.

Der Dampf aus reinem Bienenwachs ist weniger weifs, der Beschlag giebt mit Chlf. eine stark gefärbte Lsg., färbt und trübt die Natronlsg., und auf dem Objektglase liefert die Chloroformlsg. eine etwas matte Schicht, welche unter der Linse wellenförmig erscheint ohne jene Sterne. Das Paraffin quantitativ auf dem Sublimationswege zu bestimmen, gewährt nur annähernde Resultate. (PCH. **30**. 565 bis 566. 26/9.) SACHSSE.

G. Linossier, *Über den Nachweis des Blutes bei forensischen Untersuchungen.* Die Methode des Vf.'s ist schon (**88**. 859) beschrieben. Hat man eingetrocknete Blutflecken, so soll man erst versuchen, dieselben in W. zu l., um die Oxyhämoglobinstreifen zu erhalten. Nur wenn das nicht möglich ist, mufs man in NH_3 l., um wenigstens Oxyhämatin zu erhalten. Um das Oxyhämatin zu reduzieren, wendet man eine mit Weinsäure versetzte Ferrosulfatlsg. an und erhält dann die Streifen des reduzierten Hämatins; dieselben verschwinden beim Schütteln mit Luft, weil sich wieder Oxyhämatin bildet, und werden durch erneute Reduktion wieder hervorgerufen. (Ann. d'hyg. JPCh. [5.] **20**. 262—66.) BODLÄNDER.

Jouisse, *Unterschiede des Strychnins und des Exalgins.* Die Möglichkeit einer Verwechselung ist dadurch gegeben, dafs Exalgin (Methylacetanilid vgl. **89**. I. 615 u. 673) in gröfseren Gaben ähnliche toxische Erscheinungen hervorruft wie das Strychnin, und dafs es, wenn in feinen Nadeln krystallisierend, Ähnlichkeit mit Strychnin hat. Um es zu unterscheiden, mufs man beachten, dafs Exalgin beim Erwärmen nach Himbeeren riecht, nicht bitter schmeckt, die Zungenspitze unempfindlich macht, mit Gerbsäure keinen Nd. giebt, durch Permanganat braun gefärbt wird, während Strychnin leicht äth. Geruch und bitteren Geschmack hat, mit Gerbsäure einen Nd. giebt und mit Permanganat in verd. H_2SO_4 gelöst orangegelbe Färbung giebt. (JPCh. [5.] **20**. 249—51.) BODLÄNDER.

B. Haas, *Über die bisher übliche Methode der Glycerinbestimmung in Süfsweinen.* Die Glycerinbestimmungen in Süfsweinen ergeben noch viel unrichtigere Resultate, als man bisher angenommen hat. Bei der Abscheidung mit Kalk ist es nicht möglich, sämtliches Glycerin mit h. A. auszuwaschen, und bei der zweiten Operation, Fällen mit einem Gemische von A. und Ä. sind zwar die Verluste nicht so grofs, können jedoch noch immer 25—30% betragen. Bei dem Kalkverfahren erreichen die Verluste mitunter 50% vom ganzen Glyceringehalte. Wenn beim Ab-

dampfen der nach dem Abdestillieren des Alkoholäthers erhaltenen wss. Glycerinlsg. zu wenig CaO zugesetzt worden war, so ist das schliefslich gewogene Glycerin noch zuckerhaltig. Man glaubte, den Zuckergehalt in Abzug bringen zu müssen, um den richtigen (Roh-)Glyceringehalt zu erhalten. Wie Vf. fand, ist dies nicht richtig. Glycerinbestimmungen in reinem unvergorenen Moste ergaben nämlich nach dieser Methode pro Liter 2,3—3,06 g einer Substanz, die nicht Glycerin war, aber doch als „Rohglycerin" berechnet werden mufste. Diese Verss. fanden durch andere Verss. mit Rohrzucker eine weitere Stütze. Daher mufs die bisher übliche Methode der Glycerinbestimmungen in Süfsweinen wegen ihrer bedeutenden Fehler aufgegeben werden: man erleidet nicht nur einen Verlust an Glycerin, sondern findet auch eine ansehnliche Menge einer Substanz, die nicht Glycerin ist und doch als solches angegeben wird, wodurch man leicht in die Lage kommen kann, Glycerin zu finden, wo keines vorhanden ist. (ZNH. 3. 161—63. Aug.) PROSKAUER.

W. Fleischmann, *Welche Methode der Fettbestimmung eignet sich am besten zur Anwendung in denjenigen Molkereien, welche die Milch nach ihrem Fettgehalte verkaufen?* Das Laktobutyrometer von MARCHAND bietet keine Sicherheit hinsichtlich der Erlangung guter Resultate, die SOXHLET'sche Methode ist sehr genau und bei einer geringen Anzahl von Unterss. am besten geeignet. Für Genossenschaften von grofser Mitgliederzahl eignet sich jedoch besser das Laktokrit, freilich nur da, wo der DE LAVAL'sche Separator benutzt wird. Die FJORD'sche Methode ist nicht zuverlässig, weil man von dem Rahmgehalte nicht sicher auf den Fettgehalt schliefsen kann, und ganz besonders, weil die Rahmabsonderung nicht in allen Milchsorten gleich vollkommen erfolgt. (Molk.-Z. 3. 47; VNa 4. 14. Delegiertenvers. d. Molk.-Genossensch. des Verbandes landw. Konsumver. Ost- u. Westpreufs.) PROSKAUER.

W. Camerer, *Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin.* Nachdem die ältere Methode von HEINTZ sich als unzuverlässig gezeigt hatte, trat die Methode von SALKOWSKI an deren Stelle. Demnach wird aus Harnsäurelsgg. sämtliche Harnsäure gefällt, wenn man denselben zuerst Magnesiamischung und sodann eine Lsg. von Silbernitrat zusetzt. Es bildet sich eine Doppelverb. von Harnsäure mit Silber und Magnesium, welche sowohl in ammoniakalischem W. als Urin fast unl. ist. Der Harnsäuregehalt des Ag-Nd. wird nun auf verschiedene Weise ermittelt, nämlich 1. direkt durch Darst. der Harnsäure nach der Vorschrift von SALKOWSKI oder von LUDWIG. Beide Methoden sind aber so zeitraubend und umständlich, dafs sie in der Praxis des Physiologen und des Arztes kaum verwendbar sind, weshalb 2. indirekte Methoden vorgeschlagen wurden. Bei denselben wird entweder das Ag bestimmt (HAYCRAFT und HUPPERT-CZAPEK) oder der Stickstoff. Beide Methoden haben indes auf Urin angewandt den Nachteil, dafs sie zu grofse Harnsäuremengen liefern. Der Ag-Nd. enthält nämlich noch andere Substanzen des Urins, namentlich die Xanthinkörper, und nach der N-Methode erhält man mehr N, nach der Ag-Methode mehr Ag als der vorhandenen Harnsäure entspricht. Nach den bisherigen Verss. ist es wahrscheinlich, dafs von dem Ag oder N des Nd. etwa $^1/_{10}$ auf diese anderen Körper zu beziehen ist. Bringt man dementsprechend eine Korrektur an, so wird man um nicht mehr als 1 oder 2 mg fehlen, was bei Harnsäurebestimmungen wenig sagen will.

Vf. teilt nun die bisherigen Resultate der verschiedenen Versuchsmethoden, insbesondere der N-Bestimmung mit, und zwar a. Vers. mit künstlichen Harnsäurelsgg. und der N-Bestimmung. Sämtliche 10 Verss. gaben im Mittel 56,8 g mg Harnsäure gelöst und 53,5 gefunden, Defizit 3,3. Das Defizit ist von dem Gehalte der Lsgg. an Harnsäure unabhängig. b. Vers. mit reiner Harnsäure im Urin nach der N-Bestimmung, Defizit 2,7 mg. c. Vers. mit künstlichen Härnsäurelsgg. und anderen Versuchsmethoden. Der Silbernd. wurde nach SALKOWSKI (durch H_2S) zers. Die

Differenzen zwischen angewandt und gefunden wuchsen sichtlich mit der Menge der angewandten Harnsäure. d. Vers. mit Urin und den verschiedenen Methoden. Setzt man den durch N-Bestimmung gefundenen Harnsäurewert = 100, so wurden im Mittel nach SALKOWSKI 26 zu wenig gefunden. Der zur N-Bestimmung dienende Ag-Nd. enthielt noch andere N-Verbb. aufser Harnsäure, woraus sich das Plus, das nach dieser Methode gefunden wurde, erklärt. Eine Schätzung, wieviel N des Ag-Nd. auf Harnsäure, wieviel auf diese anderen N-haltigen Körper zu beziehen sei, versucht Vf. nach Verss. von HERRMANN und CZAPEK (s. o.).

Durch weitere Verss. zeigt Vf., dafs man die zur Lsg. der Harnsäure notwendige Menge Ätznatron unbedenklich zusetzen kann, und beschreibt dann das Verfahren, bei welchem er nach allen seinen Erfahrungen schliefslich stehen geblieben ist. Der zu untersuchende Urin soll möglichst frisch sein, es ist ratsam, die Bildung von Uraten oder Harnsäurekrystallen zu vermeiden. Man bringe also in das Gefäfs, in welchem der Urin aufbewahrt werden soll, eine abgemessene Menge kali- oder natronhaltiges W. und gieſse den Urin sofort nach Entleerung hinein. Der zu untersuchende Urin wird, wenn er nicht von selbst oder durch die erwähnte Mafsregel beim Auffangen genügend verdünnt ist, durch Vermischen mit W. auf das D. 1,011 bis 1,010 gebracht. 100 ccm des 24stündigen Urins enthalten bei dieser Verdünnung etwa 30 mg Harnsäure. Hat man einen verhältnismäfsig an Harnsäure reichen Urin zu bearbeiten, so verdünnt man auf 1008—1003, im umgekehrten Falle auf etwa 1013. Man mifst vom passend verdünnten Urin 300ccm ab, fügt 50 ccm Magnesiamischung hinzu und filtriert sofort durch Faltenfilter. Die ersten 30 ccm Filtrat verwendet Vf. zum Waschen des Mefscylinders, die nächsten 175 dienen zur Erzeugung des Ag-Nd. Dieselben werden in ein Becherglas gebracht, in welchem ca. 0,5 g sehr feiner $CaCO_3$ sich befindet, es wird gut verrührt und unter fortwährendem Umrühren ca. 5 ccm einer etwa 3%igen Lsg. von Silbernitrat zugesetzt. Es ist zweckmäfsig, das Nitrat im Überschusse anzuwenden. Der $CaCO_3$ begünstigt das Absitzen des Ag-Nd. Man bringt denselben auf ein Filter, wäscht ihn silber- und chlorfrei, legt das Filter dann auf eine Lage Filtrierpapier, bis es soweit abgetrocknet ist, dafs man es rollen kann, und bringt es in das Verbrennungsrohr. Zum Schlusse teilt Vf. noch einige Versuche mit, welche zur näheren Ermittelung des Ganges der 24stündigen Harnsäureausscheidung angestellt wurden. (ZB. **26**. 84—111. 27/9.) SACHSSE.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmung des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süfsweinen II* (vgl. **89**. II. 710). Zu weiterer Begründung seiner Vorschriften für die Zuckerbestimmung im Wein hat Vf. die polarimetrische Unters. verschiedener Invertzuckerlsgg. in Abwesenheit und in Ggw. wechselnder Mengen A. vorgenommen und gefunden, dafs durch A. die Drehung von Zuckerlsgg. zum Teil erheblich beeinflufst wird. Es ist demnach bei Weinen, welche gleichzeitig sehr reich an linksdrehendem Zucker und an A. sind, nötig, vor der polarimetrischen Beobachtung den A. zu verjagen. Dafs das Eindampfen der neutralisierten Süfsweine auf das Drehungsvermögen des darin enthaltenen Zuckers bei richtiger Ausführung der Methode ohne Einflufs ist, wurde durch zahlreiche Verss. über das Drehungsvermögen von Invertzuckerlsgg. bestätigt. Wurde die Lsg. in der Kälte über H_2SO_4 bis zum Sirup konzentriert, so zeigte die auf das alte Volum aufgefüllte Lsg. des Sirups zuerst eine verminderte Drehung, aber am folgenden Tage genau das der ursprünglichen Lsg. Die anfangs verminderte Drehung erklärt sich aus dem Birotationsvermögen der Dextrose. Wurden die Invertzuckerlsgg. ½—7 Stdn., ohne dafs Sirupbildung eintrat, auf dem Wasserbade erwärmt, so zeigte das Drehungsvermögen ebenfalls zuweilen eine gewisse vorübergehende Verminderung, wurde aber noch vor Ablauf von 24 Stunden das normale. Hier liegt die Ursache nicht an der Birotation der Dextrose, da ja keine Sirupbildung stattfand, sondern daran, dafs die in der Wärme schwächer drehende Lävulose beim Erkalten erst nach einiger Zeit

wieder ihr ursprüngliches Drehungsvermögen wiedererhält. Auch das Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Sirupbildung bewirkte nur eine innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen bei der Analyse liegende Abnahme des Rotations- und Reduktionsvermögen. Allerdings üben die Ggw. von Chlorkalium und Chlornatrium, welche sich bei der Inversionsprobe durch die Neutralisation des HCl bilden, einen vermindernden Einfluſs auf das Drehungsvermögen aus, doch läſst sich aus den Verss. schlieſsen, daſs bei der Analyse eines Süſsweines, welcher Invertzucker enthält, die selbst ohne groſse Vorsicht auf dem Wasserbade eingedampfte, vorher mit HCl behandelte und dann genau neutralisierte Fl. nach eintägigem Stehen nicht leicht eine niedrigere Drehung zeigen wird als der nicht mit HCl behandelt ohne KCl oder NaCl eingedampfte und wieder aufgefüllte Wein ergeben würde. Das Eindampfen eines genau neutralisierten Süſsweines vor oder nach der Behandlung mit HCl auf etwa die Hälfte seines Volums ist demnach eine durchaus zulässige Operation, wenn man nur die wieder aufgefüllte Fl. erst nach einigen Stunden polarimetrisch untersucht. Das Neutralisieren muſs aber ein sehr genaues sein, weil ein Überschuſs von Kali schon in der Kälte die Drehung erheblich sinken macht. Wenn man aber immer für genaue Neutralität sorgt, so kann man den A. verjagen, ohne etwa vorhandene Saccharose dabei zu invertieren, und verbraucht viel weniger Bleiessig zur Entfärbung der Fl. als zur Entfärbung des sauer reagierenden Weines, was wegen des Einflusses des im Filtrat bleibenden Bleisalzes auf das Rotations- und Reduktionsvermögen der Fll. von Wichtigkeit ist. — Ferner ergaben Verss. mit einem ordinären Stärkezucker, daſs auch die in diesem enthaltenen, nicht vergärenden rechtsdrehenden Bestandteile (Amylin, Gallisin) bei der Weinanalyse keine Veränderung durch das Eindampfen erleiden. (ZAng. 1889. 505—8. und 538—45. Rom.) BODLÄNDER.

W. Sonne und **Fr. Kutscher**, *Über die Einwirkung von Luft und Wärme auf den Gerbstoff der Weidenrinde.* Die Verss. wurden in der Absicht unternommen, die Ursache der Verluste an Gerbstoff zu ermitteln, welche man beim Ausziehen und namentlich beim Eindicken der Auszüge von Weidenrinde erleidet. Die Bestimmungen des Gerbstoffs erfolgten durch Titrieren der Lsg. mit Permanganat vor und nach dem Fällen des Gerbstoffs mit Gelatinelsg. und Leim, wobei 63 g Oxalsäure äquivalent 41,57 g Tannin angenommen wurden. Es ergab sich, daſs der Weidenrindengerbstoff sowohl beim Erhitzen seiner wss. Lsg. ohne Volumverminderung wie auch beim Konzentrieren eine teilweise Zers. erleidet. Die Gröſse dieser Zers. hängt hauptsächlich von der Höhe der beim Erhitzen, bezw. Eindampfen herrschenden Temperatur ab. Der Sauerstoff der Luft wirkt dabei nur nebensächlich ein, da auch beim Erhitzen im CO_2-Strome eine wenn auch nicht ganz so groſse Zers. eintritt, u. namentlich beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre in Druckflaschen die Verluste an Gerbstoff sehr groſs sind und mit zunehmender Temperatur wachsen. Durchleiten von Sauerstoff durch eine Lsg. von Gerbstoff bei niederer Temperatur bewirkt keine Verluste. Am meisten empfiehlt es sich, zur Gewinnung von Extrakt die Rinde 2—3 mal in offenen, von unten geheizten Gefäſsen kurze Zeit auszukochen und die Auszüge unter vermindertem Druck einzudampfen. (ZAng. 1889. 508—13. Darmstadt. Prüfungs- und Auskunftsstation.) BODLÄNDER.

Georges Halphen, *Messung der durch Fettsäuren absorbierten Mengen Brom. Anwendung derselben zur Bestimmung der vegetabilischen Öle im Schweineschmalz.* Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in einen Kolben 20g CS_2, 1g des Fettes oder der daraus gewonnenen Fettsäuren und titrierte wss. Bromlsg. im Überschuſs. Man schüttelt, so daſs das CS_2 das Brom l., läſst 15 Stunden stehen und miſst den Überschuſs des Broms mit einer mit Eosin versetzten Ätznatronlsg. Die braune Fl. wird dabei immer heller bis farblos und erhält durch einen Überschuſs des Ätznatrons eine Rosafärbung. Da die vegetabilischen Öle mehr Brom absorbieren als

das Schweinefett, so kann man deren Ggw. leicht dadurch erkennen. (JPCH. [5] **20**. 247—49.) BODLÄNDER.

G. Mariani, *Über den Gebrauch des Papierbreis bei der Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in Milch und Butter.* Vf. hat gefunden, dafs der von GANTTER (**88**. 428) empfohlene Gebrauch des mit PAe. ausgezogenen Holzstoffbreis für den genannten Zweck sehr geeignet ist. Dies ging aus einer Reihe von Vergleichsbestimmungen mit Sand, Holzstoff und ohne Zusätze bei Kefir, Milch und Butter hervor. (Staz. **17**. 13—20. Juli. [19/7.] Lodi, R. Stazione di caseificio.) BORNTR.

W. Bishop, *Über eine Eigenschaft des Sesamöls und deren Anwendung zur Erkennung dieses Öles in einem Gemische.* Wenn man frisches Sesamöl mit HCl schüttelt, so bleibt dieselbe farblos. Nimmt man aber Öl, welches einige Tage der Einwirkung von Luft und Sonnenlicht ausgesetzt war, und schüttelt es mit HCl von 21—22° Bé, so erhält die Säure eine grüne Farbe. Wendet man ein Öl an, welches einige Jahre dem Licht und der Luft ausgesetzt war, so scheiden sich aus der Säure blauviolette Flocken aus, die in HCl mit grüner Farbe l. sind. Die Substanz zeigte bei spektroskopischer Unters. grofse Ähnlichkeit mit dem Chlorophyll. Man kann an diesem Verhalten frisches von altem Sesamöl unterscheiden und auch noch Beimengungen von 5—10 % Sesamöl zum Olivenöl entdecken, ohne Belichtung, wenn altes Öl zugesetzt war, nach mehrtägiger Aussetzung des Öles gegen Luft und Sonne, bei Ggw. von frischem Sesamöl. Man schüttelt zu diesem Zwecke 6—8 ccm Öl mit 12—14 ccm HCl von 21—22° Bé. in einem verschlossenen Kolben von etwa 35 cm Inhalt (JPCh. [5.] **30**. 244—47.) BODLÄNDER.

Bockairy, *Bestimmung von Baumwollsamenöl im Schweineschmalz.* Vf. hat von verschiedenen Proben reinem Schweineschmalz bei 50° das spez. Gewicht bestimmt, wobei sich nur sehr geringe Abweichungen ergaben, 0,8915 (Maximum), 0,889 (Minimum), 0,890 (Mittel). Andere von Verfälschern angewandte Stoffe ergaben bei derselben Temperatur folgende Werte:

Schweineschmalz (sehr ranzig) .	0,8895	Frisches Baumwollenöl	0,897
Oleostearin	0,8885	Altes Baumwollenöl	0,896
Rindsnierentalg	0,8895		

Von den genannten Substanzen kann also das Baumwollsamenöl allein das D. des Schmalzes erhöhen, wie auch Verss. mit künstlichen Gemischen zeigen. Indes erwähnt Vf., dafs er ein Schweineschmalz zu analysieren gehabt habe, dessen D. bei 50° 0,897 war, ohne dafs sich nach den gewöhnlichen Rkk. die Ggw. von Baumwollöl entdecken liefs. Da das D. des Schweineschmalzes wie das aller anderen Fette für 1° um ungefähr 0,00064 schwankt, so mufs bei der Bestimmung des D. durch Umschwenken für gleichmäfsige Temperaturverteilung gesorgt werden, sonst ist bei dem schlechten Wärmeleitungsvermögen die Temperatur im Inneren der M. leicht eine andere, als auf der Oberfläche. Die Jodabsorption nach HÜBL gab auf Schweineschmalz oder die daraus dargestellten fetten Säuren angewandt, ziemlich schwankende Resultate. Vf. trennte die festen Fettsäuren des Schmalzes von den flüssigen und liefs die HÜBL'sche Lsg. auf letztere allein einwirken. (BPar. [3.] **2**. 310—13. 20/9.) SACHSSE.

Technische Chemie.

F. Muck, *Zerstörungserscheinungen an Kesselblech, veranlafst durch Luftgehalt des Speisewassers.* Die vom Vf. früher (**88**. 1377) veröffentlichte Mitteilung über Korrosionserscheinungen am Eisenblech ist im Jahresbericht der Chemischen Technologie unter dem Titel „Rostbildungen im Dampfkessel" angeführt und mit dem

Zweifel an der völligen Neuheit der beschriebenen Erscheinungen versehen worden. Vf. bemerkt dagegen, daſs er erstens die Erscheinung durchaus nicht als völlig neu beschrieben habe, und daſs er ferner nicht Rostbildungen schlechthin, sondern Zerstörungserscheinungen beschrieben und in ganz anderem Sinne, als es früher von anderen geschehen, erklärt habe. Seine Erklärung stützt sich auf die einmal feststehende Thatsache: Wasserzers. bewirkt durch metallisches Eisen in Berührung mit anfänglich gebildetem Eisenoxydhydrat. (St. **9**. 729—30. Sep.-Abdr.) SACHSSE.

Julius Anton Schwarz, *Über Korrosionen in Dampfkesseln.* Als Korrosionsursachen lassen sich vier Hauptgruppen unterscheiden: a. im W. gelöste Gase, b. unlösliche, c. lösliche Stoffe, d. flüchtige Säuren. Die Korrosionen unter a. werden in den meisten Fällen durch Zusammenwirken von O und CO_2 hervorgerufen, und zwar am meisten dort, wo die Gase durch Erwärmung des W. aus demselben frei werden und an den Kesselwänden längere Zeit anhaften können. Diese Bedingungen sind in den Unterkesseln von Zwischenfeuerungskesseln erfüllt, welche daher häufig von Korrosionen getroffen werden. Die Korrosion kann bei einem und demselben Kessel oft sehr wechseln, je nach der Verdampfung und dem Gasgehalt des W. (Jahreszeit). Korrosionen unter b. entstehen durch chemische Veränderung von Fetten, die mit dem Speisewasser in die Kessel gebracht werden. Als Mittel zur Verhinderung solcher Korrosionen dient ein passender Sodazusatz zum Speisewasser. Korrosionen unter c. können durch sehr viele Stoffe hervorgerufen werden, von denen Vf. eine ganze Reihe aufzählt und nach Wirkung, bez. Herkunft beleuchtet. Unter den Korrosionen d. wird wohl nur HCl, aus Zers. verschiedener Cl-Verbb. stammend, genannt werden müssen. (ÖU. **18**. 431—36.) SACHSSE.

Ludwig Mond, *Zur Gewinnung von Ammoniak.* Nach einer Besprechung der verschiedenen Methoden, die zur Gewinnung von NH_3 aus dem Stickstoff der Luft vorgeschlagen worden sind — Bildung von Bornitrit durch Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemenge von Borsäure und Kohle und Abspaltung von NH_3 aus demselben, Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoffgas auf Titannitrit, Erhitzen einer Mischung von Bariumcarbonat mit Kohle in Ggw. von Stickstoff, wobei Bariumcyanid entsteht — empfiehlt Vf. sein Verfahren, bei dem das NH_3 aber nicht aus atmosphärischem, sondern aus dem in den Kohlen gebundenen Stickstoff gewonnen wird. Wasserdampf geht durch eine hohe Schicht von Kohlen, die bei möglichst niedriger, eben zur Verbrennung der Kohle notwendiger Temperatur erhalten werden. Die Dampfmenge ist eine sehr groſse; die besten Resultate werden erhalten bei einem Verbrauch von 2 t Dampf auf 1 t Brennstoff. Dabei wird etwa die Hälfte des in den Kohlen enthaltenen Stickstoffs in Form von NH_3 erhalten, also 0,8 % NH_3 oder 32 kg Ammonsulfat aus 1 t Kohle. Um die groſsen Dampfmengen, die aus dem Generator kommen, unter Ausnutzung ihrer Wärme und Gewinnung des NH_3 abzukühlen, werden Einrichtungen beschrieben, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs. Das vom Wasserdampf und NH_3 befreite Gas enthält 15 % CO_2, 10 % CO, 23 % H_2, 3 % KW-stoffe, 49 % N_2. Der Heizwert dieses Gases ist 75 % von dem der verwendeten Kohle; als die Rentabilität der Methode erhöhende Momente kommen in Betracht die bessere Ausnutzung der Heizkraft von Wassergas gegenüber der der Kohle und die Heizkraft des daneben gewonnenen Teers, erniedrigend wirkt die Wärmemenge, die zur Erzeugung des in den Generator eingeführten Wasserdampfes und zur Eindampfung der Ammonsulfatlsgg. verwendet wird. Man wird bei gleichzeitiger NH_3-Gewinnung zur Erzielung derselben Wärmewirkung demnach 125 t Kohle aufwenden müssen, wo sonst 100 t genügen würden. Da die 125 t Kohle 4 t Ammonsulfat liefern, so erfordert 1 t Ammonsulfat einen Mehrverbrauch von $6^1/_4$ t Kohlen. Das würde nach englischen Preisen einschlieſslich der Kosten für H_2SO_4, für den Betrieb etc. eine Ausgabe von 90—100 Mark für 1 t Ammonsulfat betragen, während dessen Verkaufspreis 240 Mark ist. Natürlich wäre der Betrieb

nur lohnend, wenn das Generatorgas sofort gute Verwendung findet, und der Betrieb ein grofser ist, Von Wichtigkeit ist auch die Aufhebung der Rauchbelästigung und die gröfsere Regelmäfsigkeit des Heizens bei Anwendung von Generatorgas an Stelle direkter Kohlenheizung. (JSI. **8** 505—10; ZAng. 1889. 513—18.) BODLÄNDER.

Ch. Er. Guignet und **L. Magne**, *Über die Fabrikation von roten Gläsern für Kirchenfenster.* Die Kunst, mit Hilfe von Kupfer Glas rot zu färben, war lange Zeit in Vergessenheit geraten, und wurde erst 1826 von BONTEMPS wieder gefunden. Zweifelhaft ist. ob die Färbung durch Kupferoxydul oder Cu bewirkt wird, da ersteres sich möglicherweise bei der hohen Temperatur der Schmelze in Cu und Sauerstoff zers. Man kann zur Herstellung des roten Glases Kupferchlorür benutzen, welches durch eine Base des Glases, z. B. Natron, in Oxydul und NaCl zers. wird. Man kann aber auch zu diesem Zwecke zwei Gläser verschiedener Zus. benutzen, von denen das eine, blaugrüne, CuO, während das andere, gelbliche, Eisenoxyd enthält. Mischt man beide Gläser, nachdem sie geschmolzen, so erhält man eine dunkelgrüne M., welche mit purpurroten Streifen durchzogen ist. Auf diese Weise haben jedenfalls die Glaskünstler des Mittelalters ihre allen Anforderungen der Kunst entsprechenden Gläser hergestellt. Bei einer solchen Mischung zweier Glassorten werden die ganz gleichmäfsigen Farben vermieden, und es entstehen Farbeneffekte, welche schön sind und dem Auge gefallen. (Cr. **109**. 448—51. [9/9.*]). SACHSSE.

H. Schreib, *Zur Kenntnis des Ammoniaksodaprozesses.* Wie Vf. (**88**. 811) gezeigt hat, gehen beim Ammoniaksodaprozefs beträchtliche Mengen Chlornatrium verloren, weil es nicht gelingt, sämtliches Chlornatrium in Dicarbonat überzuführen. Die NaCl-haltigen Chlorammoniumlsgg. werden direkt zur Wiedergewinnung des NH_3 verwandt. Dem Vf. ist ein Verfahren patentiert worden, wonach das reine Chlorammonium durch die vereinte Wirkung von Kochsalz, Ammoniumcarbonat und Kälte aus den Lsgg. ausgeschieden wird, während diese selbst wieder zur Carbonisation verwandt werden. Schüttelt man eine gesättigte Lsg. von Chlorammonium mit Kochsalz, so geht letzteres in Lsg., während sich Salmiak ausscheidet. Diese Ausscheidung von Salmiak hört auf, wenn nahezu ein Molekül Kochsalz auf ein Molekül Salmiak in der Lsg. enthalten ist; wahrscheinlich bildet sich ein Doppelsalz, und dafs dasselbe beständig ist, geht daraus hervor, dafs beim Eindampfen von Lsgg. gleicher Moleküle Kochsalz in Salmiak, auch wenn sich Salz in Krusten abscheidet, die sd. Lsg. immer ein Molekül Kochsalz auf ein Molekül Salmiak enthält. Aus einer 28,72%igen Salmiaklsg. erhält man beim Schütteln mit Kochsalz bei 20° eine Lsg. mit 17,12% Salmiak und 20,05% Kochsalz. Aus dieser scheidet sich weiter Salmiak aus, wenn man NH_3 einleitet, und daraus wieder mehr, wenn man diese Lsg. mit CO_2 behandelt, so dafs man dann eine Lsg. mit 13,04% NH_4Cl, 17,78% NaCl und 18,80% $(NH_4)_2CO_3$ erhält. Kühlt man diese Lsg. auf 5° ab, so ist der Gehalt der Fl. nunmehr 8,05% NH_4Cl, 23,40% ClNa und 18,80% $(NH_4)_2CO_3$. Eine noch salmiakärmere Lsg. erhält man, wenn man die mit Kochsalz bei 20° geschüttelte Lsg. direkt mit kohlensaurem Ammon und Kochsalz bei 45° behandelt, dann auf 2° abkühlt u. wieder mit Chlornatrium schüttelt. Die Lsg. enthält dann 4,10% NH_4Cl, 25,50% NaCl und 19,50% $(NH_4)_2CO_3$. Wird eine solche Fl. mit CO_2 zur völligen Erschöpfung behandelt, so erhält man eine starke Fällung von Natriumdicarbonat und eine Lsg. mit 21,0% NH_4Cl und 9,0% NaCl Da sonach 16,5% Kochsalz in Dicarbonat verwandelt wurden, so ist dadurch bewiesen, dafs die Ausscheidung des Salmiaks auf dem vom Vf. vorgeschlagenen Wege genügt, um die erhaltenen Lsgg. im Fabrikbetriebe verarbeiten zu können; denn auch bei Anwendung von salmiakfreien Kochsalzlsgg. werden höhere Umsetzungen nicht erreicht. (ZAng. 1889. 445—48.) BODLÄNDER.

H. Schreib, *Zur Kenntnis des Ammoniaksodaprozesses (Schlufs).* In dieser

Fortsetzung werden die maschinellen Einrichtungen beschrieben, mittels deren die Salmiakkochsalzlagg. regeneriert werden; Einleitung von Ammoniumcarbonat und Behandlung mit Kochsalz erfolgen gleichzeitig, darauf läfst man die Kälte einwirken. Der dabei abgeschiedene und abgepreſste Salmiak enthält 98% NH_4Cl und 2% NaCl. Man kann den festen Salmiak durch gemahlenes Calciumcarbonat in der Hitze zersetzen, oder man kann ihn in W. lösen und auf die gewöhnliche Art destillieren. Für den ersteren Fall giebt Vf. Zeichnung und Beschreibung der Einrichtung einer Ammoniaksodafabrik nach seinem Verfahren. Wenn man trockenen Salmiak mit Calciumcarbonat behandelt, so erhält man Ammoniumcarbonat, welches gleich in die Salzlagg. eingeleitet werden kann, und festes Chlorcalcium, dessen Gewinnung für die Regenerierung von Chlor oder Salzsäure wichtig ist. Dadurch, daſs man Ammoncarbonat statt freien NH_3 einleitet, erspart man die Hälfte der für die Darst. des Dicarbonats nötigen Kohlensäure. Vf. berechnet für sein Verfahren eine Ersparnis von 80 kg Salz auf 100 kg Soda. Schlieſslich schlägt Vf. vor, bei der Reinigung des Dicarbonates die denselben anhaftende Mutterlauge statt durch W., durch Mineralöl zu verdrängen. (Über das dem Vf. erteilte Patent vgl. **86**. 825.) (ZAng. **89**. 486—89). BODLÄNDER.

E. Nickel, *Die Tendenz der technischen Entwickelung in Bezug auf die Kaliumverbindungen.* Da die Natur das Na in Form seiner Cl-Verb. in fast unerschöpflicher Fülle bietet, während die K-Verbb. in viel geringerer Menge auftreten, so sind letztere viel teurer als erstere. Daraus folgt das Bestreben, die K-Verbb. in der Industrie immer mehr durch Na-Verbb. zu ersetzen. Vf. bespricht einzelne Fälle dieser Wandelung, so den Ersatz des K-Carbonates durch Soda in der Seifen- und Glasindustrie. Bei denjenigen Salzen, die in weniger groſsen Mengen gebraucht werden, wie die genannten, fallen die Ersparnisse durch Ersetzung von K durch Na nicht so ins Gewicht, und erst der stärkere Wettbewerb im wirtschaftlichen Leben der neuesten Zeit hat auch in solchen Fällen zu ähnlichen Vorgängen geführt. Es gilt das z. B. für das Kaliumchromat, welches seit 6 Jahren durch das ähnlich wirkende und billigere Na-Chromat eine erfolgreiche Konkurrenz erfährt, die auch auf STASSFURT einen Einfluſs ausübt. Für Ferrocyankalium sucht man in der Färberei die entsprechende Na-Verbindung einzuführen, und bei dem Weinsteinpräparat, welches bekanntlich in der Färberei seit einigen Jahren eine groſse Rolle spielt, ist der Ersatz der K-Verb. durch die Na-Verb. bereits vollständig zum Abschluſs gelangt. Ursprünglich verstand man darunter das bei der Verarbeitung des Weinsteins abfallende Kaliumdisulfat, jetzt ist dasselbe durch $NaHSO_4$ ersetzt. Weitere Beispiele sind die JAVELLE'sche Lauge und das Kaliumchlorat. Bei letzterem sprechen noch physiologische Gründe mit, denn das Na-Chlorat ist nach STOKVIS nur $^1/_4$ so giftig wie das K-Chlorat, hat aber die gleiche desinfizierende Wirkung. Auch bei anderen K-haltigen Arzneimitteln sprechen die physiologischen Gründe für die Anwendung der entsprechenden Na-Verb. Unmöglich ist dagegen der Ersatz des K-Salpeters durch Na-Salpeter im Schieſspulver. Sein Endurteil faſst Vf. in den Satz zusammen: das Kalium gehört der Landwirtschaft. Die Technik kann und muſs mit dem Natrium auskommen. (Naturw. Wochenschr. **4**. 179—80. 1/9.) SACHSSE.

B. Kn., *Ein neuer Stahlprozeſs.* Nach einem amerikanischen Patent wird Naturgas in das Stahlbad im Bessemerkonverter oder durch das Bad im Flammenofen vor dem Abstich in die Pfanne gepreſst. Dabei soll Dissociation des Gases eintreten, und der Kohlenstoff soll teilweise das Eisen kohlen, teilweise zusammen mit dem Wasserstoff die im Bade verbliebenen Oxyde reduzieren. KW-stoffe haben sich für den gleichen Zweck auch bei derselben Elementarzus. wie die des Naturgases nicht bewährt, weil ihre Dissociationstemperatur zu niedrig liegt, die Gase also in der Hitze des geschmolzenen Bades sich zu stürmisch zersetzen. (Ir. **33**. 298; BHZ **48**. 338—39.) BODLÄNDER.

E. J. Ball u. **A. Wingham**, *Der Einfluſs des Kupfers auf die Zerreiſsfestigkeit des Stahles.* Um diese Frage auf Grund beweiskräftiger Experimente entscheiden zu können, wurden zwei verschiedene Prodd., eine Cu- und C-reiche und eine C-arme Qualität hergestellt und diese legiert. Die erstere enthielt:

	Cu	C	Mn	Si	P	S
1.	7,55	2,72	0,29	0,36	0,13	0,19
2.	—	0,133	0,284	0,002	Spur	0,06.

Der basische Bessemerstahl, welcher mit verschiedenen Quantitäten des vorigen weiſsen, krystallinischen, harten, aber gegen Stoſs wenig widerstandsfähigen Eisens verschmolzen wurde, hatte die Zus. 2.

Die Legierungen a, b, c, d hatten folgende Zus. mit beistehender Zerreiſsfestigkeit:

	Cu	C	Zerreiſsfest. pro mm.
a.	0,847	0,102	28,8
b.	2,124	0,217	57,6
c.	3,63	0,38	74,9
d.	7,171	0,712	88,2
e.	4,1	0,133	69
f.	4,4	0	54.

Die Dehnung nahm von 10% bei a bis auf 0 bei d ab.

Die Zerreiſsfestigkeit des basischen Bessemerstahls betrug 46.

Die Proben a, b, c, e lieſsen sich gut schmieden im warmen und kalten Zustande. Die Ggw. des Cu macht das Eisen sehr hart, ist aber bei weitem nicht so gefährlich, als früher hingestellt wurde. Die ihm zugeschriebene Rotbrüchigkeit rührt möglicherweise von der gleichzeitigen Anwesenheit von S her, welches mit Cu verbunden ist. (Ö. **37**. 346—47.) SAUER.

A. Ledebur, *Über Nickelstahl.* Vf. berichtet über die Mitteilungen von RILEY (**89**. II. 645) und macht gegen dieselben geltend, daſs der allgemeineren Verwendung namentlich des Nickelflufseisens die hohen Kosten des reinen Nickels entgegenstehen. Vielleicht wird trotz des höheren Preises Nickelstahl oder Nickeleisen mit 25 % Nickel für einzelne Zwecke an Stelle des Kupfers oder der Bronze Verwendung finden, wenn es sich bestätigt, daſs man bei jenem Nickelgehalt ein sehr festes und doch zähes Material gewinnen kann, welches sehr widerstandsfähig gegen das Rosten ist. (St. **9**. 859—62). BODLÄNDER.

C. Netto, *Die Herstellung von Aluminium.* Die Herstellung von Aluminium aus Kryolith hat vor der aus Aluminiumchlornatrium den Vorzug voraus, daſs ersteres weit billiger ist, wie dieses, welches noch aufserdem wegen der zu seiner Darst. verwandten thönernen Retorten aus diesen gewisse Mengen von Eisen und Silicium aufnimmt und dieselben dem Aluminium mitteilt. Daſs Kryolith nicht allgemein zur Darst. von Aluminium verwandt wurde, lag an seinem hohen F. von 800°, bei welcher Temperatur das zur Reduktion zugefügte Natrium verdampfen würde, ohne zur Wirkung zu gelangen. Nach dem dem Vf. patentierten Verfahren (**88**. 881), welches in einer bei Newcastle bestehenden Fabrik ausgeführt wird, wird der geschmolzene Kryolith in ein eisernes, konverterähnliches Gefäſs abgestochen, und in das heiſsflüssige Bad wird das metallische Natrium in Blöcken von 5—7 kg eingetragen und durch einen geeigneten Apparat untergetaucht. Die Rk. geht in wenigen Minuten unter lebhaftem Aufwallen vor sich, so daſs das Natrium nicht Zeit hat, zu verdampfen oder zu verbrennen; der Konverter wird in eine kegelförmige, gufseiserne Schlackenform entleert, in deren Spitze sich das Aluminium nach dem Erkalten als Regulus vorfindet. Wegen des Quarzgehaltes des Kryoliths enthält der Regulus *nur*

95—96% Aluminium; es gelingt aber dem Vf. durch ein patentiertes Verfahren, welches auf der Eigenschaft von Silicium und Eisen beruht, sich vor dem Aluminium aus der Schmelze reduzieren zu lassen, ein Metall von 99—99,5% Reinheit aus Kryolith herzustellen. Die Schlacke enthält aufser dem beim Schmelzen des Kryoliths als Flufsmittel zugesetzten Kochsalze nur noch Fluornatrium. Wird dasselbe mit Aluminiumsulfat zusammengeschmolzen, so entsteht nach der Gleichung $12NaF + Al_2(SO_4)_3 = 6NaF.AlF_6 + 3Na_2SO_4$ künstlicher Kryolith, der durch Auslaugen von dem Sulfat befreit wird und vor dem natürlichen Kryolith noch den Vorteil hat, dafs er weniger Kieselsäure enthält.

Eine zweite, dem Vf. patentierte Erfindung (88. 1431) ermöglicht eine billigere Darst. des Natriums. Wegen der hohen Temperatur bei der Reduktion von Natriumcarbonat durch Kohle war es nicht möglich, gufseiserne Gefäfse zu verwenden; schmiedeeiserne aber, oder solche aus Gufsstahl, sind an und für sich zu teuer, und letztere haben aufserdem den grofsen Nachteil, dafs es kaum gelingt, einen so genauen Gufs, wie aus Gufseisen, herzustellen. Dieser aber ist durchaus notwendig, wenn nicht die Gefäfse nach kurzer Zeit unbrauchbar werden sollen. Die Reduktion von Natrium aus Ätznatron geht zwar bei niederer Temperatur vor sich; weil dabei aber immer neben CO auch CO_2 entsteht, ist zur Reduktion des sich bildenden Carbonates, und in dessen Ggw. auch des Ätznatrons, eine höhere Temperatur erforderlich. Nach Vf's. Verfahren wird das entstehende Carbonat sofort entfernt, und es ist deshalb möglich, das Natrium in gufseisernen Gefäfsen darzustellen. Es kommen dabei etwa 1 m hohe gufseiserne, birnenförmige, lotrechte Retorten zur Verwendung, welche an ihrem unteren Ende eine Abstichvorrichtung tragen; diese Retorten sind bis etwa zwei Drittel ihrer Höhe mit einem geeigneten stückförmigen Reduktionsmateriale gefüllt. Auf dasselbe tröpfelt aus einem über der Retorte stehenden gufseisernen Kasten geschmolzenes Ätznatron und wird hier zum Teil reduziert, zum Teil in Carbonat verwandelt. Die Natriumgase entweichen zusammen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff durch ein Rohr im Deckel, während sich das Carbonat am Boden der Retorte sammelt und von dort durch einen hydraulischen Abschlufs, ohne dafs Luft in die Retorte dringt, entfernt werden kann. Jede Retorte liefert täglich 37—42 kg Natrium und im ganzen, bis eine Auswechselung erforderlich, 750 kg.

Für die Darst. von einer Tonne Aluminium sind erforderlich: 12 Tonnen Kryolith, 12 Tonnen Steinsalz, 20 Tonnen Steinkohle und 3 Tonnen Natrium. Die Darst. von einer Tonne Natrium erfordert 10 Tonnen Ätznatron, 1,2 Tonnen Gufseisen für Retorten, 12 Tonnen Koks und 1,5 Tonnen Reduktionskohle. (ZAng. 1889. 448—51.)

BODLÄNDER.

Schumann, *Über Volumveränderung von Mörtel und Steinen.* Es wurden die Volumzunahmen von Mörtel und Steinen beim Liegen im W. und die Schwindung der gleichen Materialien beim Liegen an der Luft mittels des BAUSCHINGER'schen Mefsapparates untersucht. Bezüglich der Bausteine ergab sich, dafs Kalksteine, Sandsteine, Ziegelsteine, Basalt und Granit sämtlich sich ausdehnen, wenn sie sich mit W. sättigen, zum Teil stärker als Mörtel aus 1 Teil Cement und 3 Teilen Sand, und beim Austrocknen wieder schwinden. Ein Sandstein (von Miltenberg am Main) dehnte sich beim Einbringen in W. stark aus, und die Ausdehnung wurde bei wiederholtem Verbringen in W. immer geringer; an der Luft ginger selbst nach achtjährigem Lagern nicht wieder auf das ursprüngliche Volum zurück. Von den Mörteln dehnten sich die aus 1 Teil ungemischtem und gipsfreiem Portlandcement und 3 Teilen Sand bestehenden in der ersten Woche am stärksten aus, ein Prisma von 10 cm Länge nahm im Mittel um 0,0123 mm an Länge zu — dann verlief die Kurve immer flacher, so dafs die Zunahme in der ersten bis vierten Woche 0,0051, in der 26.—52. Woche 0,0052 und im 2.—5. Jahre 0,0016 mm betrug. Mörtel aus Trafs, Kalk und Sand und hydraulischem Kalk und Sand zeigen annähernd das gleiche Ver-

halten, solche aus Puzzolancement und Sand dehnen sich etwas stärker aus als Portlandcementmörtel. Was die Schwindung der Mörtel an der Luft angeht, so sind solche aus Portlandcement ohne Sandzusatz im Freien ganz unbeständig. Von den aus 1 Teil Cement und 3 Teilen Sand bestehenden Mörteln waren die Portlandcementmörtel an der Luft am wenigsten geschwunden — 0,0400 mm auf 10 mm — dann folgen die aus hydraulischem Kalk mit 0,0540 mm, dann die aus Puzzolancement mit 0,1050—0,1100 mm und schliefslich die Trafsmörtel mit 0,1330 mm. Es ergiebt sich, dafs von allen hydraulischen Mörteln der Mörtel aus Portlandcement, insbesondere an der Luft am volumbeständigsten ist. (Th. **13**. 435—37, Amöneburg.)

BODLÄNDER.

Wohl und **van Nieſsen**, *Vorkommen der Raffinose in Fabriksprodukten und Ursache ihres Auftretens.* Die vorliegende Quelle behandelt dieses Thema nach Arbeiten von v. LIPPMANN und HERZFELD, über welche bereits früher (**88**. 1637; **89**. I. 404) referiert wurde. Neu sind dagegen die nachfolgenden Bemerkungen der oben genannten Vff., welche in demselben Artikel sich finden. Dieselben fanden, dafs aus sorgfältig entzuckerten Diffusionsschnitten durch sd. W. binnen ca. 24 Stdn., durch sehr verd. Oxalsäure (der Menge der vorhandenen Basen entsprechend) binnen 4 Stunden die gesamte l. Substanz, das sog. Pektin, ausgezogen werden kann. Durch Verzuckerung giebt dasselbe, wie es scheint, nur krystallisierte Arabinose, sowie Galaktose, welche jedoch nicht in Krystallen erhalten wurde. Das Pectin dürfte daher aus Arabin und Galaktin bestehen und scheint ursprünglich in chemischer Verb. mit Aschenbestandteilen vorhanden zu sein, von denen es durch Dialyse nicht trennbar ist. (Ztschr. f. Zuckerind. 1889. **39**. 647; ChZ. **13**. Rep. 232.) SACHSSE.

A. Aulard, *Einige Bemerkungen über die Anwendung von Schwefligsäureanhydrid in der Zuckerfabrikation.* Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung schreibt SEYFFERT das Verdienst der Anwendung der schwefligen Säure zu, während dieselbe sich schon in den Arbeiten von PROUST aus dem Jahre 1810, von DRAPIER 1811 und in den Patenten von DUBRUNFAUT 1829 findet. Die schweflige Säure, SO_2H_2, ist ein starkes Entfärbungsmittel, ebenso wie das Anhydrid SO_2, das Vf. indes vorzieht, weil es weniger gefährlich bei seiner Anwendung in der Zuckerfabrikation ist. Erstere enthält oft Schwefelsäure, welche die Zers. einer gewissen Menge Zucker zur Folge hat. Das Anhydrid gewinnt man auf einfache Weise durch Verbrennen von Schwefel, und es ist dann nicht schwierig, die gebildeten Gase mittels einer Saugpumpe in die zu behandelnden Säfte zu leiten. Die alk. Säfte absorbieren keine CO_2 mehr, absorbieren aber die SO_2, welche mit den Alkalien ll. Verbb. eingeht, während sie mit dem CaO eine beinahe unl. Verb. bildet, welche gestattet, die letzten Spuren von CaO auszuscheiden. Auch zers. sie die organischen Salze, welche die Krystallisation der Zuckerprodd. so sehr erschweren. Namentlich bei Prodd., welche letztere enthalten, ist die Anwendung von SO_2 von Nutzen, was besonders der Fall ist, wenn man gefrorene Rüben verarbeitet, oder wenn man mit grofsen Mengen von Kalksaccharat scheidet, während normale Prodd. beinahe keinen Kalk enthalten. Die im Laboratorium behandelten Säfte verhalten sich jedoch anders.

Die einen erfuhren eine vollständige Zers., welche keinen Einfluſs auf ihren Reinheitsquotienten hatte, die anderen erfuhren durch Behandlung mit SO_2 keine wesentliche Veränderung, indem sie nach der Behandlung einen anscheinend geringeren Reinheitsquotienten zeigten, aber in Wirklichkeit mehr Zucker auskrystallisieren liefsen. Der Grund dafür liegt darin, dafs die Menge des Zuckers, welche man aus einem Prodd. erhält, nicht immer in demselben Verhältnis zu dem wirklichen Reinheitsquotienten und zu dem Salzkoeffizienten steht. Der Feind der Rendements sind die l. Kalksalze. Nach der Meinung des Vfs. werden diese durch SO_2 vollständig umgewandelt, während auch die Kali- und Natronsalze zerstört und neue, ll. Salze gebildet werden, welche nicht mit dem Zucker krystallisieren und seine

Krystallisation nicht oder nur wenig beeinträchtigen. Vf. weifs aus der Analye von Säften, die er im letzten Jahre aus zehn verschiedenen Fabriken am Tage ihrer Herstellung erhielt, dafs die daraus erhaltenen Zuckerprodd. sehr verschiedene Mengen und manchmal gar keine l. Kalksalze enthalten. Trotzdem ist die Anwendung des SO_2-Anhydrids sehr zu empfehlen, nicht allein wegen ihrer entfärbenden Eigenschaften, sondern auch, um Fehler bei Herstellung der Säfte zu korrigieren, die durch erfrorene Rüben oder durch Betriebsstörungen hervorgerufen werden. In einer Tabelle zeichnet Vf. verschiedene Verss. auf, die seine Behauptung bestätigen, und faſst endlich seine für die Praxis wichtigen Ratschläge in mehrere Punkte zusammen, aus welchen wir folgende hervorheben. Die Klarheit der Säfte ist von gröfserer Wichtigkeit, als man gewöhnlich annimmt, denn wenn man SO_2 oder H_2SO_3 vor der Filtration anwendet, so werden die durch die Konzentration der Säfte abgeschiedenen Stoffe wieder in lösliche verwandelt und tragen zur gröfseren Bildung von Melasse bei. Die farbigen Pigmente in den konz. Säften werden von dem Gase kräftiger angegriffen, als in den schwachen Säften, und die Gefahr der Inversion ist geringer. SO_2 und H_2SO_3 sind ohne Einw. auf die karamelisierten Säfte und Sirupe, sie haben nur Einw. auf die vegetabilischen Pigmente, welche nicht mit Alkalien verbunden sind. Bei richtiger Ausführung und Kontrolle ist die Anwendung der schwefligen Säure nicht gefährlich und keine Inversion zu befürchten. Endlich teilt sie dem Zucker keinen unangenehmen Geruch oder Geschmack mit. Vielmehr giebt sie demselben einen eigentümlich milden Geruch, und die Melasse bleibt gesund und leicht verkäuflich. (NZRb. **23**. 109—11. 11/3.) SACHSSE.

Alexander Herzfeld, *Die Fabrikation von Invertzucker*. Zur Herstellung von Invertzuckersirupen ist Inversion mit CO_2 (v. LIPPMANN) oder mit SO_2 (HERZFELD) unter Druck empfohlen worden. Das CO_2-Verfahren hat sich nach den dem Vf. mitgeteilten Erfahrungen aus der Praxis nicht bewährt, und es sind daher beide Verfahren auf seine Veranlassung von TUMMELEY und VIER (s. u.) weiter bearbeitet worden. Hierbei hat sich herausgestellt, dafs es unthunlich ist, die Inversion der Zuckerlsgg. durch CO_2 unter Druck auszuführen, weil sich wider die Erwartungen, die LIPPMANN's Angaben erweckt hatten, und im Einklange mit den Erfahrungen der Praxis herausstellte, dafs die Inversion durch CO_2 auch unter sehr starkem Drucke bei 100° sehr unvollständig blieb. Hingegen verliefen die Verss. mit SO_2 viel günstiger und berechtigten zu der Erwartung, dafs mit Hilfe derselben im Gröfsbetriebe sich auf billige Weise reine Invertzuckersirupe werden herstellen lassen. Der bequemste Weg hierzu erscheint ungefähr 30%ige Zuckerlsgg. mit 1%iger Säure durch ungefähr $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 100° im geschlossenen Gefäfs zu invertieren, durch Kochen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck die SO_2 zu entfernen und dann in dem Prod. so viel Zucker durch Einwurf zu l., bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Durch Zusatz von etwas weinsaurem Natron nimmt man die minimale Menge freier Schwefelsäure weg. Hölzerne oder irdene Gefäfse sind natürlich dazu notwendig. (ZRüb. 1889. 738—40. 30/8.) SACHSSE.

R. Tummeley und **O. Vier**, *Darstellung von Invertzucker durch Kohlensäure oder schweflige Säure unter Druck*. Bekanntlich hat v. LIPPMANN beobachtet, dafs Zuckerlsgg. rasch durch CO_2 unter Druck invertiert werden. LIPPMANN benutzte dazu sog. Syphons, in welche er den Zucker in fester Form einführte, indem er Zuckerpulver in dünnwandige Glaskugeln einschlofs, und die in die Syphons gebrachten Glaskügelchen nach Einfüllen des CO_2-haltigen W. zerbrach. Eine Angabe über die Konzentration der Lsg. hat indes v. LIPPEMANN nicht gemacht. VIER, welcher die Versuche mit CO_2 ausführte, bediente sich anfangs auch der Syphons, brachte aber den Zucker ohne weiteres in dieselben, da eine 20%ige Lsg. angewandt werden sollte. Die Flaschen wurden dann mit destilliertem W., welches mit CO_2 bei $4^1/_2$ Atmosphären Spannung gesättigt worden war, gefüllt. Die Verss. zeigten indes, dafs es nicht mög-

lich ist, durch 1—4 stündiges Erhitzen von ungefähr 20%igen Zuckerlsgg. mit CO_2 bei Füllung von $4^1/_2$ Atmosphären Druck auf 100°, wobei der Druck also über 9 Atmosphären steigt, eine mehr als minimale Inversion der Zuckerlsgg. hervorzurufen. Weitere Versuche, bei welchen der Druck bis auf $13^1/_2$ Atmosphäre gesteigert wurde, oder auch Versuche bei niederem Druck gaben das gleiche Resultat. Es mufs sonach angenommen werden, dafs stärkerer oder geringerer Druck der CO_2 in der Fl. von weit geringerem Einflusse auf die Inversion des Zuckers ist, als gewisse andere Momente, insbesondere die Zeitdauer des Erhitzens. Die abweichenden Angaben v. LIPPMANN's lassen sich wohl nur dadurch erklären, dafs er die Bestimmungen der spez. Drehung des mit CO_2 gewonnenen Invertzuckers offenbar nur mit den durch langes Stehen in der Kälte gewonnenen Präparaten ausgeführt hat, und dafs er bei den Versuchen in Syphons in so aufserordentlich verd. Lsgg. gearbeitet hat, dafs er durch die unter solchen extremen Verhältnissen erhaltenen Resultate über den Wert der CO_2-Inversion unter Druck getäuscht worden ist.

Die weiteren Versuche mit SO_2 sind von TUMMELEY ausgeführt. Zur Inversion wurde 1 und $^1/_2$%ige Säure angewandt, auf 100 ccm der sauren Fl. kamen 20 g Zucker. Die Selterswasserflaschen mit Patentverschlufs, in welchen die Lsgg. sich befanden, wurden in ein sd. Wasserbad gestellt und nach dem Herausnehmen langsam erkalten gelassen. Das Ergebnis war, dafs die Inversion schon nach $^1/_4$stündigem Erhitzen bei Anwendung sowohl der 1% als auch der $^1/_2$% Säure vollständig ist. Bei längerem Verweilen als $^1/_2$ Stunde im sd. Wasserbade wird bereits wieder Invertzucker zerstört. Um die invertierte Lsg. zu konzentrieren, dampft man dieselbe am besten auf freiem Feuer in einer flachen Porzellanschale unter häufigem Umrühren ab und kocht dann das schon etwas eingedickte, fast völlig entschwefelte Prod. im Vakuum bis zur gewünschten Konzentration weiter. Auf diese Weise erhielt Vf. einen Sirup von fast weifser Farbe, der das D. 1,45572 hatte, das etwa 86° Brix entspricht. 26,048 g dieses Sirups bei 20 polarisierten —20,6°. Blaues Lackmuspapier wurde gerötet, SO_2 konnte jedoch kaum nachgewiesen werden. Der Syrup enthielt auf 100 Tle. Zucker 0,0683 g H_2SO_4, er zeigt einen sehr angenehmen, nur schwach säuerlichen Geschmack, welcher durch Zusatz von etwas weinsaurem Natron beseitigt und in einen angenehmen obstartigen verwandelt wird. Die Verss. lassen die SO_2 als ein gut geeignetes Mittel zur Herstellung von Invertzuckersirupen erscheinen. (ZRüb. 1889. 740—48. 30/8.) SACHSSE.

J. Weisberg, *Über die Pektinsubstanzen der Rübe und deren Rolle bei der Fabrikation und Analyse der Säfte.* Aus CHEVRON's (**88**. 696) u. des Vfs. (**89**. I. 93) Unterss. geht hervor, dafs die polarisierende Substanz eines mit A. ausgelaugten Rübenbreies zur Gruppe der Pektinkörper gehört. Es fragt sich nun, was wird aus den Pektinsubstanzen der Rübe im Verlaufe der Fabrikation, und welches ist ihr Verhalten bei der Analyse der Säfte. Die Verss. des Vfs. zeigen, dafs der Diffusionssaft, so wie er bei der rationellen Fabriksarbeit erhalten wird, eine gewisse, wenn auch sehr geringe Mengen Pektinsubstanzen enthält, welche bei der Saturationsarbeit durch den Kalk und die CO_2 vollständig ausgefällt werden, ohne dafs ein Überschufs des Gases den gefällten unl. pektinsauren Kalk wieder zu l. vermag. Die Analyse des Diffusionssaftes nach der gewöhnlichen Methode liefert dieselben Resultate, als diejenige desselben Saftes nach der Kalk-Carbonatationsmethode (vgl. **88**. 1043), vorausgesetzt, dafs letztere nach der in der Fabrik üblichen Weise ausgeführt wird. Die Analyse des Rohsaftes, sowie der saturierten und konz. Säfte nach der gewöhnlichen Methode liefert genaue Resultate. Unter den gewöhnlichen rationellen Arbeitsbedingungen der Diffusion und Saturation werden die Pektinstoffe des Rohsaftes nicht in löslichen metapektinsauren Kalk umgewandelt, sondern gehen als unl. pektinsaurer Kalk in den Filterpressenschlamm über. (ÖU. **18**. 419—23.) SACHSSE.

E. Bauer, *Über die Verzuckerung der Stärke mit Salzsäure.* Vf. hat Verss.

angestellt, um zu erfahren, unter welchen Umständen die Sachsse'sche Methode der Verzuckerung in Verb. mit der Reduktion durch Allihn-Fehling'sche Lsg. die besten Resultate giebt. Man erhält die übereinstimmendsten Zahlen durch 3stündiges Erhitzen mit 20 ccm HCl und Reduktion über freier Flamme oder durch 2stündiges Erhitzen mit 20 ccm HCl und Reduktion im Wasserbade. Bei der Einw. von Säure auf Stärke entstehen neben Dextrose keine anderen dextrinartigen unvergärbaren Körper, welche reduzierend auf alk. CuO-Lsg. wirken können. Ferner teilt Vf. einige Verzuckerungsverss. mit 0,5%iger HCl unter Hochdruck mit, aus denen hervorgeht, daſs das Maximum der Zuckerbildung erreicht wurde, wenn die Stärke zwei Stunden bei 120° erhitzt wurde, doch machte sich dann schon das Auftreten der gelben Farbe bemerkbar, welche die beginnende Zuckerzers. anzeigt. (ÖU. **18**. 424—29.) Sachsse.

Theodor Dschenfzig, *Neuerung in dem Verfahren zur Zerlegung von Bariumsaccharat mittels Kohlensäure unter Mitwirkung von Calciumdicarbonat.* Anstatt wie im Hauptpatente angegeben, das zu zerlegende Bariumsaccharat in W. zu verteilen, kann man dasselbe auch im Rohsaft verteilen und erhält dann ebenfalls durch Anwendung des durch Hauptpatent geschützten Verfahrens eine vollständige Zerlegung des Saccharats. (ÖU. **18**. 445.) Sachsse.

J. Traube, *Über das neue Reinigungsverfahren für Rohspiritus und Brantwein.* DRP. 41 207. Das dem Vf. patentierte Verfahren zur Reinigung von Rohspiritus beruht darauf, daſs bei der Mischung von A. mit bestimmten Salzlsgg., wie Kaliumcarbonat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat etc. bei Beobachtung bestimmter Konzentrationen und Temperaturen eine Sonderung der Fl. in zwei Schichten stattfindet, von denen die obere allgemein mehr A. und weniger Salz enthält, als ein gleiches Vol. der unteren Schicht. Die relative Gröſse beider Schichten und ihr Gehalt an A., Salz und W. sind von der Konzentration, der Temperatur und der Art des gewählten Salzes abhängig. (Vgl. J. Traube und O. Neuberg **87**. 1426).

Die praktische Anwendung dieser Schichtenbildung beruht darauf, daſs es unter bestimmten Versuchsbestimmungen leicht gelingt, die im Sprit enthaltenen Unreinigkeiten, und zwar sowohl das Fuselöl, als die Verlaufsprodd. in die obere Schicht überzuführen; jemehr A. und je weniger Salz dieselbe enthält, um so gröſser ist ihr Lösungsvermögen für die im Sprit enthaltenen Unreinigkeiten. Vf. bewirkt durch Innehaltung bestimmter Versuchsbestimmungen, daſs die obere Schicht bei 500 l Gesamtflüssigkeit nur 10—15 l beträgt. Sie wird abgehoben und durch Zufügung von etwas Rohsprit und Salzlsg., bei gründlicher Vermischung wird eine neue Schicht von gleicher Gröſse gebildet. Diese wird wieder abgehoben, getrennt aufbewahrt, und es werden im ganzen 10—12 Schichten, je nach der Unreinheit der Waare gebildet und abgehoben. Dadurch werden alle Unreinheiten aus dem Sprit entfernt. Die Destillation erfordert trotz der gröſseren Verdünnung weniger Wärme, weil die Tension von Alkoholdämpfen aus einer Salzlsg. eine gröſsere ist, als aus W. Nach der A. abdestillirt ist, wird die Alkohollsg. noch warm mit neuen Mengen Rohsprit vermischt. Zur Erzeugung der ersten oberen Schicht wird jetzt die zweite von der vorherigen Reinigung, zur zweiten Schicht die dritte der vorherigen u. s. f. benützt. Die ersten Schichten werden gesammelt und auf dieselbe Art gereinigt, wobei vollständig reiner A. gewonnen wird, wenn nur die Schichtenbildung einige Mal mehr wiederholt wird. Ein Verlust von Salzlsg. findet bei dem Verfahren nicht statt. Der Grad der Unreinheit der Rohware und die Art der Unreinheit sind bei dem Verfahren gleichgiltig, sowohl aus Kartoffel-, als aus Korn-, Mais- und Melassesprit läſst sich nach dem Verfahren reiner Alkohol darstellen. Man erhält bei kleinen Apparaten, deren Betrieb jeder Brenner leicht erlernen kann, ohne Anwendung von Kolonnen einen reinen A. von 91%, bei Anwendung einer kleinen Kolonne erhält

man 96%ige Ware. Ebenso wie für den Kleinbetrieb eignet sich auch das Verfahren für Raffinerien, in welchen dasselbe die Kohlenfiltration ersetzt und besonders gut für die Verarbeitung der Vor- und Nachlaufprodd. geeignet ist. ZSp. **12**. 230—31. Hannover.) BODLÄNDER.

J. Traube, *Über den Effekt des Traubeschen Verfahrens.* Vf. hat Destillationsversuche mit rohem Kornspiritus nach vorheriger Reinigung nach seinem Verfahren (vgl. das vorstehende Referat) u. ohne dieselben mit u. ohne Anwendung von Kolonnen angestellt; die Destillate wurden nach der RÖSE'schen Methode, nach der kapillarimetrischen und stalagenometrischen Methode des Vf. (**87**. 1473 u. 1529), sowie nach des Vf.'s vaporimetrischer Methode (**89**. I. 236) untersucht. Er ergab sich, daſs bei Anwendung des Reinigungsverfahrens des Vf.'s ohne Anwendung von Kolonne fast der gesamte Fuselgehalt aus dem A. entfernt war. Bei Anwendung einer Kolonne war das unter Mitbenützung des Reinigungsverfahrens erhaltene Prod. in bezug auf Aroma und Geschmack erheblich feiner, und die Menge des Vor- und Nachlaufes war um wenigstens 20% verringert. Was die einzelnen Methoden angeht, so sind die Ergebnisse der capillarimetrischen, sowohl als der RÖSE'schen Methode im ganzen ziemlich übereinstimmende, nur ist zu bemerken, daſs die RÖSE'sche Methode durch den Verlauf sehr beeinfluſst wird, und zuweilen dort einen Fuselgehalt anzeigt, wo nur Verlaufsprodd. vorhanden sind, und in anderen Fällen, wo sowohl Verlaufprodd. (0,6%), als auch Fuselöl (1,0%) vorhanden sind, nur eine geringe Verunreinigung (0,12%) anzeigt. Dies mag daran liegen, daſs im Vor- oder Nachlauf bestimmte Prodd. vorhanden sind, welche nach der RÖSE'schen Methode einen dem Fuselöl entgegengesetzten Einfluſs ausüben. (ZSp. **12**. 238. Hannover.) BODLÄNDER.

Patente.

F. H. Gossage und **Th. T. Mathieson**, Widnes, Grafsch. Lancaster, England. *Darstellung von Schwefelnatrium und Schwefelkalium aus den betreffenden Sulfaten.* Um bei der Reduktion von Alkalisulfaten mittels kohlenstoffhaltigen Materiales die zerstörende Einw. des gebildeten Sulfides auf das Mauerwerk zu verhindern, erhält die Reduktionsschmelze einen Zusatz von Kochsalz (etwa 30% vom angewandten Sulfat), welches als Verdünnungs- oder Umkleidungsmittel des Sulfides dienen soll. Auch soll beim Herausnehmen des geschmolzenen Sulfides aus dem Ofen und beim Transportieren desselben in offenen Kästen oder Wagen durch das beigemengte Kochsalz der direkte Zutritt des Sauerstoffes der Luft und dadurch Oxydation vermieden werden. (Pbl. **10**. 462. DRP. 47 607. 21/11. 88.)

W. Spilker und **C. Löwe**, Berlin. *Neuerung in der Elektrolyse von Halogenalkalien.* Bei der Elektrolyse von Halogenalkalien wird nach dem neuen Verfahren der Anodenraum mit einer Alkalichloridlösung gefüllt und dieser eine gewisse Menge der Oxydhydrate oder Oxydchloride oder Carbonate oder Dicarbonate der Erdalkali- oder ähnlicher Metalle hinzugefügt, während der durch eine poröse Scheidewand abgetrennte Kathodenraum mit einer verd. Alkalichlorid- oder einer Alkalilauge von beliebiger Konzentration angefüllt ist. Infolge dessen nimmt der Anodenraum an Alkalichlorid ab unter gleichzeitiger Bild. von unterchlorigsauren Salzen oder (bei Anwendung höherer Temperatur) von chlorsauren Salzen oder von unterchloriger Säure (bei Anwendung der genannten Carbonate oder Dicarbonate im Anodenraume), während der Kathodenraum an Alkali zunimmt. Dieser Prozeſs der Wanderung der Basis (Natron, resp. Kali) aus dem Anoden- nach dem Kathodenraume vollzieht sich kontinuierlich, sobald nur dafür gesorgt wird, daſs die Anode beständig von Alkalichlorid in Mischung mit den genannten schlecht leitenden Oxydhydraten, Oxychloriden, Carbonaten, Dicarbonaten umspült wird, was am einfachsten durch Zirkulation des Elektrolyten erreicht wird. Bedingung ist, daſs die für die Chlordepolarisation angewendeten basischen Körper weit schlechter leiten, als die zu zersetzenden

Chloride, speziell des Natriums, resp. Kaliums, weil sonst die Zers. dieser Körper neben der der Chloride, und somit Sauerstoffentwickelung auftritt. (Pbl. **10**. 461. DRP. 47 592. 18/8. 87.)

P. Manhes, Lyon. *Läutern von Nickel und Kobalt.* Das in Blöcken, Platten oder dergl. vorliegende rohe Metall wird bei Rotglühhitze und unter Anwendung von Oxydationsmitteln (Luft, Salpeter) an der Oberfläche oxydiert.

Dieses oxydierte Material wird dann in Tiegeln oder Flammöfen unter Zusatz eines alkalischen Flufsmittels (Natronsalz) geschmolzen. Während des Schmelzens reagiert das Oxyd der Plattenoberfläche auf die Masse des Metalles, und der Sauerstoff des Oxydes geht zu denjenigen Stoffen über, welche leichter oxydierbar sind, als Nickel und Kobalt. Auf diese Weise wird der Schwefel als schweflige Säure entfernt und das Eisen in Oxyd umgewandelt. Das alkalische Flufsmittel löst das Eisenoxyd auf, während es auf das Nickeloxyd fast ohne Einflufs bleiben soll. (Pbl. **10**. DRP. 47 444. 17/7. 88.)

P. Lazard und **L. E. Daniel**, Paris. *Herstellung einer Legierung aus Kupfer, Gold und Aluminium.* Das Verfahren zur Herstellung dieser zu Schmuckwaren geeigneten Legierung besteht darin, dafs man für 1000 Gewichtsteile der Legierung zunächst ungefähr 978 Tle. reines Kupfer und 2 Tle. reines Gold schmilzt, dann etwa 20 Tle. Aluminium und ein geeignetes Flufsmittel (Borax) zufügt, das Ganze ungefähr eine halbe Stunde lang geschmolzen hält und schliefslich in Barren giefst. (Pbl. **10**. 405. DRP. 47 380. 5/10. 88.)

The Cassel Gold Extracting Company Limited, Glasgow. *Gewinnung von Gold und Silber aus ihren Erzen oder Legierungen durch Behandlung derselben mit einer Lösung, welche Cyan enthält.* Gold und Silber werden durch Behandeln der betreffenden Materialien mit Cyankalium oder einer ähnlichen Cyanverb. in Cyanide verwandelt, aus welchen sie dann in bekannter Weise gewonnen werden, indem die Doppelcyanidlsg. durch Zinkgranalien geseiht wird. (Pbl. **10**. 405. DRP. 47 358. 21/12. 87.)

R. Falk, Berlin, *Verfahren für den galvanischen Niederschlag von Zink, Zinn, Kupfer und Nickel.* Galvanische Niederschläge der oben genannten Metalle sollen dadurch haltbar und gleichmäfsig erzeugt werden, dafs man mit dem betreffenden Metall unter Benutzung eines, basisches Aluminiumsalz enthaltenden, alkalifreien Bades Aluminium niederschlägt, den Metallniederschlag also aluminiumhaltig macht. Für die Erzeugung von aluminiumhaltigem Zink mit oder ohne Verbindung von Zinn wird beispielsweise ein in folgender Weise bereitetes Bad benutzt.

Eine erhitzte Lsg. von Aluminiumchlorid wird unter beständiger Erneuerung des verdampfenden W. mit metallischem Zink gesättigt, welcher Lösung man auch noch Zinkchlorid zusetzen kann. Hiernach kann man auch auf 1 kg Aluminiumchlorid etwa 50 g Zinnchlorid zu der soeben erhaltenen Fl. zusetzen und die Lsg. noch etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten benutzt man dann diese Lsg. zum Galvanisieren unter Anwendung einer Zink- oder Zinkzinnanode.

Zur Erzeugung eines galvanischen aluminiumhaltigen Niederschlages von Kupfer, Zinn oder Nickel bedient man sich einer im erhitzten Zustande mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigten Aluminiumchlorid- oder -sulfatlsg. unter Benutzung von Anoden aus Kupfer, Zinn oder Nickel. (Pbl. **10**. 473. DRP. 47 457. 4/12. 87.)

G. D. Hellensteyn, Amsterdam. *Neuerung in dem Verfahren, um das Aroma von Blumen, Früchten etc. auszuziehen.* Die Neuerung bezieht sich auf das Enfleurage- oder Absorptionsverfahren, bei welchem die wohlriechenden flüchtigen Pflanzenstoffe, z. B. ätherische Öle von flach ausgebreiteten Schichten von möglichst reinen Fetten oder Vaseline absorbiert werden, aus welchen dann weiter kosmetische Mittel hergestellt werden. Zwischen die Absorptionskammer und das Gefäfs, welches die Blumen oder Früchte enthält, ist ein durch eine Kältemischung von Eis und Salz oder Natriumsulfat und Salzsäure stark abzukühlendes Gefäfs eingeschaltet und der ganze Enfleurage-Apparat wird mittels einer Luftpumpe evakuiert. Die äther. Öle verflüchtigen sich hierbei mit Leichtigkeit, werden aber beim Hindurchgehen durch das gekühlte Gefäfs zum gröfsten Teile zur Fl. kondensiert und so ungemischt gewonnen. (Pbl. **10**. 450. DRP. 47 575. 26/10. 88.)

F. Reverdin u. Ch. de la Harpe, Genf, *Darstellung von p-Phenylendiaminindisulfosäure und von Azofarbstoffen, die daraus abgeleitet sind.* Durch Sulfurieren von p-Phenylendiaminsulfat mit rauchender Schwefelsäure bei 140° wird eine Disulfosäure erhalten. Durch salpetrige Säure läfst sich dieselbe nur teilweise direkt in das Tetrazoderivat überführen, vielmehr entsteht auch bei Ggw. von überschüssiger salpetriger Säure eine Diazoverb., welche wahrscheinlich ein Anhydrid ist von der Formel: $C_6H_3(NH_2)^1(SO_3H)^3(N{=}N)^4(SO_3)^5$. Zur Herstellung der Farbstoffe wird die Diazoverbindung mit Naphtol kombiniert, dann von neuem diazotiert und mit Naphtol vereinigt. Die so erhaltenen Farbstoffe sind in W. schwer löslich; sie ziehen in saurem Bade auf Seide und Wolle und geben tiefblaue Töne, die sich besonders nach Behandlung mit Kaliumdichromat als sehr lichtecht bewähren. (Pbl. **10**. 379. DRP. 47 426. 25/4. 88.)

Farbenfabriken, vormals **F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Azofarbstoffen aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.* Nach dem allgemein bekannten Verfahren werden die Diazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Benzidindisulfosäure mit einem Molekül β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure zu einem Zwischenprodukte kombiniert, und dieses wird alsdann mit verschiedenen Phenolen, Aminen, resp. Sulfosäuren vereinigt. (Pbl. **10**. 391. DRP. 46 623. 17/12. 86; Zus.-Pat. zu 42 021. 15/4. 86. — **88**. 312.)

L. Durand, Huguenin u. Co., Basel. *Darstellung blauer Farbstoffe aus substituierten Diaminen und Nitrosokörpern.* Wenn an Stelle der sekundären phenylierten Derivate des Naphtylendiamins die entsprechenden Substitutionsprodd. des m-Phenylendiamins mit den Nitrosoderivaten des mono- oder dialkylierten Anilins nach dem Verfahren des Hauptpatentes kondensiert werden, so entstehen Farbstoffe, welche Wolle und Seide im sauren Bade sowie tannierte Baumwolle dunkelblau färben. (Pbl. **10**. 403; DRP. 47 549. 18/3. 88.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel. *Darstellung von β-δ-Amidonaphtol.* Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 44 792 an Stelle der m-Amidobenzolsulfosäure die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure mit Alkalien bei 260—300° verschmolzen, so entsteht das β-δ-Amidonaphtol. Dasselbe krystallisiert aus A. in weifsen, konzentrisch gruppierten Nädelchen; bei 200° sintert es zusammen und sublimiert unter Zers. (Pbl. **10**. 486; DRP. 47 816. 15/12. 88.)

Notizen.

Heuser, *Strafsenbefestigung und Strafsenreinigung.* (DVG. **21**. 204—66. April 1889. [15/9.* 1889.] Aachen. Vortrag. 14. Vers. d. Vereins f. öffentl. Gesundheitspflege zu Frankfurt a. M.)

J. Klein und **M. Kühn, O. Neubert** und **H. Wilhelm**, *Über Prüfung von Milchzentrifugen und Separatoren.* (Bied. **18**. 412—15.)

Ch. Soret, *Über die Anwendung der Erscheinungen der Totalreflexion zur Messung der Brechungsexponenten zweiaxiger Krystalle.* (Zeitschr. Kryst. **15**. 45—59. 14/12. 1888.)

F. Fischer, *Über die Erzeugung und Verwendung von Kälte.* (ZAng. 1889. 451—53.)

Berichtigung.

S. 576 Z. 5 v. o. statt Gletschertriebe l. Gletschertrübe.
S. 576 Z. 14 v. o. statt Lösschlacken l. Lösschnecken.
S. 576 Z. 29 v. o. statt Steinkohle l Steinsohle.
S. 576 Z. 12 v. u. statt kommen l. kennen.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 19. 9. November.

Übersichten.*)

Mineralogische Chemie.

Die künstliche Darstellung von Mineralien von **A. Sauer.** Wie bisher, so haben sich auch in den letzten Jahren hauptsächlich französische Forscher mit synthetischen Mineralstudien beschäftigt. Überblickt man die letztjährigen Arbeiten auf diesem Gebiete, so begegnet man daher hauptsächlich bekannten Namen, wie EBELMEN, MEUNIER, HAUTEFEUILLE, GORGEU, BOURGEOIS etc., während von Forschern anderer Länder mit wichtigeren Arbeiten nur zu verzeichnen wären LEMBERG und DÖLTER, ungerechnet kleinerer Beiträge verschiedener anderer Mineralchemiker.

Wir beginnen unseren Überblick mit *Quarz*. Aus überhitzten wss. Lsgg. wurde Quarz schon mehrfach, zuerst von SCHAFHÄUTL bereits im Jahre 1845, dargestellt. Ein Vers. neuester Art ist derjenige von v. CHROUSTSCHOFF, welcher modellgleich schöne, bis 0,5 mm grofse Kryställchen der Form $\pm$P, 2P2 dadurch erhielt, dafs Hydrosollsg. in einem dickwandigen Kolben monatelang auf 250° erhitzt wurde (**87.** 546). Auf feurig-flüssigem Wege erhielt derselbe Autor erbsen- bis bohnengrofse *Tridymit*aggregate im Glasflusse eingeschlossen beim Einschmelzen saurer Gesteine, sei es für sich oder in Basaltpulver eingebettet.

Die Darst. *krystallisierter Thonerde*, des *Korund*, bez. *Rubin* ist, nachdem schon vier Methoden bekannt waren, neuerdings wiederum auf andere und zum Teil recht einfache Weise geglückt, so FREMY und VERNEUIL (**88.** 495) durch Einw. von BaF_2 auf Al_2O_3 in der Hitze. Bei Hinzufügen von Spuren von Kaliumdichromat hatten die erhaltenen rhomboëdrischen Kryställchen die Farbe des Rubins, dem natürlichen Vorkommen sind sie in Härte u. nach DES CLOISEAUX auch krystallographisch vollkommen gleich. LACROIX erhielt bis 0,5 cm grofse *Korund*tafeln durch Erhitzen von Kryolith mit einem Silikate (**88.** 1563).

Zinkit (ZnO) vermochte GORGEU (**87.** 256) auf verschiedene Weise hervorzurufen: a. durch Erhitzen von Zink- u. Kaliumsulfat, b. lediglich von Zinknitrat oder c. durch Erhitzen von Zink- und Kaliumfluorid mit Wasserdampf. *Pyrochroit* (MnO_2H_2) bildet sich nach DE SCHULTEN (**88.** 186) beim Eintropfen von Manganlsg. in Kalilauge, Auswaschen und Erwärmen des Nd. bis 160° unter Luftabschlufs, in hexagonalen Säulen.

Zahlreich und erfolgreich waren die Verss., die Mineralien der Spinellgruppe darzustellen. In einem mit MgO und Al_2O_3 ausgefütterten Graphittiegel wurde $AlCl_3$ und Kryolith zusammen im Koksofen erhitzt. Die Hohlräume der blasigen Schmelze zeigten sich mit oktaëdrischen *Rubinspinellen* besetzt (MEUNIER **87.** 673). *Chrysoberyll* ($BeO.Al_2O_3$) erhielten HAUTEFEUILLE und PERREY (**88.** 414) durch Schmelzen von Al_2O_3, BeO, K_2SO_4 u. Kohle bei Kupferschmelzhitze, EBELMEN eine dem Chryso-

*) *Unter dieser Rubrik wird das „Chemische Central-Blatt" von jetzt ab in freier Anordnung von Zeit zu Zeit kleinere Originalarbeiten bringen, welche die Fortschritte der Chemie auf den einzelnen Gebieten zusammenfassen, um dem Leser den Überblick zu erleichtern.* D. Red.

beryll analoge Verb. von $BeO.Cr_2O_3$ durch Zusammenschmelzen beider Oxyde in Borsäure (**88**. 187).

Ein Gemisch von Al_2O_3, ZnO und Kryolith lieferte in der Hitze nach MEUNIER (**88**. 1563) violette Krystalle von *Gahnit* ($ZnO.Al_2O_3$) unter Hinzufügen von Eisenspat resultiert *Hercynit* ($FeO.Al_2O_3$), *Chromit* in Körnern aus einem Gemisch von Cr_2O_3 + $FeCl_2$ + Kryolith, endlich *Braunit* in schwarzen oktaëdrischen Kryställchen durch Zusammenschmelzen von MnO_2 mit Kryolith. *Chromit* gleichfalls in oktaëdrischen Kryställchen darzustellen, gelang MEUNIER (**89**. I. 205) dadurch, daſs dichromsaures Kali, Eisenspat und Eisenfeilspäne zusammengeschmolzen wurden und die Schmelze nach Entfernung von Fe_2O_3 und K_2CO_3 nochmals mit Kryolith erhitzt wurde.

Durch allmähliches Erhitzen einer Mischung von Alkalisulfat oder -chlorid oder -fluorid mit den entsprechenden Metallsalzen erhielt GORGEU (**87**. 392) *Franklinit* ($ZnO.Fe_2O_3$) in regulären Oktaëdern, derselbe Forscher stellte *Magnetit* ($FeO.Fe_2O_3$) dar durch Eintauchen von Eisendraht in geschmolzenes Na_2SO_4 und erhielt nach hinreichend langer Einw. bis 1 mm groſse magnetische Oktaëder (**87**. 673).

Aus der Gruppe der Blenden wurde *Alabandin*, *Manganblende* (MnS) von BAUBIGNY (**87**. 817) in dem natürlichen Vorkommen gleichen Formen gewonnen durch Fällen mit H_2S aus Acetatlsg., Behandeln des Nd. unter Luftabschluſs bei 100° oder mehrjährigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Entwickelung krystallisierter Carbonate lieſs BOURGEOIS (**87**. 93) unter wiederholtem Erhitzen und Abkühlen im zugeschmolzenen Rohre bei 180° auf die gefällten Carbonate Chlorammonium einwirken und erhielt so *Calcit*, *Strontianit*. *Whiterit* ($BaCO_3$), *Cerussit* ($PbCO_3$); diesen letzteren mit Blättchen von Hydrocerussit gemischt. Die Bildung gelang auch schon bei einmaligem Erhitzen, wenn statt des Ammonsalzes Harnstoff verwendet wurde, besonders schön für Cerussit (in doppelt sechsseitigen Pyramiden). Nach BOURGEOIS (**88**. 1017) bildet sich *Hydrocerussit* allein, wenn kohlensaures Ammoniak auf basisch essigsaures Blei bei etwas über 100° einwirkt. Wahrscheinlich aus Hydrocerussit besteht auch der unter Einfluſs von W. bei Luftzutritt auf den Bleiröhren sich bildende weiſse Überzug.

Anhydrit ($CaSO_4$) in schönen zu Winkelmessungen sich eignenden Krystallen lehrte HAUSHOFER (**89**. 823) auf sehr einfache Weise gewinnen durch Lösen von entwässertem Gips in Schwefelsäurehydrat und Abrauchen der Lösung.

Pharmakolith ($H_2Ca_2As_2O_4$ + $5H_2O$) erhielt DUFET durch Diffusion von arsensaurem Natron und salpetersaurem Kalk (**88**. 1017); *Krokoit* ($PbCrO_4$) fällt nach BOURGEOIS (**87**. 818) in mehrere millimetergroſsen, mit dem natürlichen Rotbleierz übereinstimmenden Krystallen aus dem erkaltenden Filtrat eines mit verd. Salpetersäure gekochten Nd. von Bleichromat.

Silikate. *Willemit*, die krystallisierte Verb. von $2ZnO$, SiO_2, entsteht nach GORGEU (**87**. 256) durch Erhitzen von Natron- und Zinksulfat mit Kieselsäurehydrat in der Rotglut. *Phenakit*, Be_2SiO_4, gewannen EBELMEN (**88**. 186) durch Zusammenschmelzen von SiO_2, BeO und Borax, HAUTEFEUILLE und PERREY (**88**. 1086) unter Mitwirkung neutral. Lithiumvanadinat und -carbonat aus SiO_2 und BeO; hierbei bildete sich noch Quarz, Tridymit und ein Lithiumfeldspat; *Smaragd* ($3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$) erhielten dieselben Autoren durch Schmelzen unter Vermittelung von saurem Lithiummolybdat aus den Bestandteilen SiO_2, Al_2O_3, BeO. Nach analogem Prinzip stellen dieselben (**89**. I. 203) aus Kaliumvanadinat, Salpeter, SiO_2 und Fe_2O_3 einen *Eisenorthoklas* von der Zus.: $K_2O.Fe_2O_3.6SiO_2$ dar.

Als wichtigste Errungenschaft der Neuzeit auf dem Gebiete der Mineralsynthese ist die nunmehr geglückte künstliche Darst. verschiedener *Glimmermineralien* zu verzeichnen. HAUTEFEUILLE und GILLES (**87**. 393) lehrten diese zuerst kennen. 5 Teile eines die Elemente eines eisenreichen Glimmers darstellenden Gemisches

wurden mit 1 Teil Kieselfluorkalium so lange zusammengeschmolzen, bis der Fluorgehalt der M. auf etwa 3—4% herabgegangen war. Dann erstarrte dieselbe nahezu vollkrystallin und erwies sich aus braun durchscheinenden hexagonalen Glimmerschüppchen zusammengesetzt. Im Anschluſs hieran teilte VOGT (**87**. 1266) das Vorkommen von Glimmer in fluorfreien Schlacken mit, welche bei Verschmelzen der bleiischen Kupfererze von Kafvoltorp (Schweden) fallen. Hiernach hat DÖLTER (**88**. 1419) sehr interessante Verss. zur Darst. von Glimmermineralien ausgeführt. Die Bildung von Glimmer gelang auf die verschiedenste Weise, durch Zusammenschmelzen verschiedener Silikate mit Fluormetallen, z. B. des Magnesiaglimmers aus Thonerdeaugit oder -hornblende mit NaF und MgF_2. Die thonerdefreien Augite oder Hornblenden lieferten dagegen Augit und Olivin; aus eisenarmem Thonerdeaugit bildet sich phlogopitähnlicher, aus Glaukophan ein grünlicher Glimmer. Das Silikat $K_2Al_2Si_2O_8$ mit KF und Kieselfluorkalium lieferte einen hellen Glimmer, dasselbe Silikat mit Fe_2SiO_4 und NaF einen Eisenkaliglimmer. Sehr bemerkenswert ist, daſs alle diese Glimmer sich bei nicht allzu hoher Erhitzung der Schmelze bilden, wird dieselbe bis zur Weiſsglut gesteigert, dann werden die Glimmerausscheidungen wieder aufgelöst, und in der erkaltenden M. finden sich statt des Glimmers: Augit, Olivin, Skapolith und nephelinartige Mineralien. Von weiterem Interesse ist noch die von DÖLTER ausgeführte Darst. von *Biotit* aus magnesiahaltigem Granat mit KF, vor allem aber die Bildung von *Muskovit* aus Andalusit mit KF, SiF_4 und Al_2F_6. Der in groſsen Mengen erhaltene Glimmer ist optisch zweiaxig mit kleinem Axenwinkel, besitzt deutlich hexagonale Umrisse und gleicht in seinen Habitus dem Margarit von Sterzing.

Wie es LEMBERG (**88**. 985) früher gelungen ist, auf wss. Wege mit Leichtigkeit *Leucit* in *Analcim* umzuwandeln u. umgekehrt, so zeigte derselbe durch zahlreiche neuere Verss., daſs es ebenso auch möglich ist, *Labrador* u. *Andesin* in *Analcim* überzuführen (**89**. II. 479); von demselben Autor wurde auf wss. Wege ein *Kalinephelin* dargestellt dadurch, daſs aus Kaolin mit NaOH zunächst ein Natronsilikat gewonnen und auf dieses dann Kaliumcarbonat 190 Tage bei 223° einwirken gelassen wurde (**88**. 904).

Ganz neuerdings gelang es W. BRUHNS (Ref. in Nr. 20), die mineralbildende Kraft des Fluors auch für relativ niedere Temperaturen dienstbar zu machen. Indem derselbe bei 300° überhitzten Wasserdampf mit Spuren von Fluorammon auf Eisenoxydhydrat, frisch gefällte Thonerde im Platinrohr einwirken lieſs, entstand *Eisenglanz*, bez. *Korund*. Wurde die Röhre mit etwas Glaspulver (Natronglas) versehen, so erhielt man in 10 Stunden unter denselben Umständen die schönsten Quarzkryställchen, Pulver von Kalifeldspat lieferte merkwürdigerweise *Tridymite*, fein gepulvertes Eisen mit etwas geglühtem Fe_2O_3 und amorpher TiO_2 in 24 Stunden *Titaneisen* und *Magnetit*. Wenn es dem Vf. noch gelingen sollte, *Andalusit* nach diesem Prinzipe darzustellen, so wäre damit ein groſser Schritt gethan zur experimentellen Begründung der die kontaktmetamorphischen Erscheinungen herrufenden Vorgänge.

Organische Chemie.

Die Zuckerarten von **Wilhelm Wislicenus**. (Schluſs v. S. 782.) 16. *Rohrzucker (Saccharose)*. Es ist nicht der Zweck dieser Zeilen, die zahlreichen Veröffentlichungen, welche zu der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation in Beziehung stehen, alle aufzuführen. Viel weniger als die einfachen Zuckerarten ist der Rohrzucker in den letzten Jahren Gegenstand der rein chemischen Forschung gewesen. Er ist bekanntlich als ein Anhydrid zwischen Dextrose und Lävulose zu betrachten. Seine Konstitution ist aber noch unbekannt. Die neueren Molekulargewichtsbestimmungen von LADENBURG, BROWN und MORRIS (**88**. 891) bestätigen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch die

Darstellung einer *Oktacetylsaccharose* (bitterschmeckende Nadeln aus A., F. 67°) ist das Vorhandensein von 8 Hydroxylgruppen nachgewiesen (HERZFELD, **87**. 749). Da der Rohrzucker bekanntlich keine Aldehyd- oder Ketongruppe enthält, so fehlen ihm alle Rkk., welche auf der Anwesenheit derselben beruhen, z. B. die Osazonbildung u. a.

Nach früheren Angaben soll bei der Dest. des Rohrzuckers mit Kalk das Metaceton $C_6H_{10}O$ entstehen. FISCHER und LAYCOCK (**89**. I. 251) fanden aber unter den Destillationsprodd. Propylaldehyd, Dimethylfurfuran, C_6H_8O, Kohlenwasserstoffe, Aceton und höher siedende Substanzen.

17. *Milchzucker (Laktose).* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Diese obige des Milchzuckers ist durch die Bestimmung seiner Mol.-Gew. bestätigt worden. (BROWN, MORRIS.) Mehrfach wurde das Reduktionsvermögen und das spezifische Drehungsvermögen bestimmt (DENIGES und BONNANS **88**. 603. 711; JONES **89**. II. 30). Für den wasserfreien Zucker wurde $\alpha_D = +$ 55,3 resp. + 54,6, für den wasserhaltigen $\alpha_D = +$ 52,5, resp. + 51,9 gefunden.

Phenylhydrazin liefert in der Kälte das *Laktosephenylhydrazon*, $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$, welches in reinem Zustande eine feste farblose M. mit optischer Linksdrehung darstellt (E. FISCHER, TAFEL **88**. 1305). Das *Laktosazon*, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, ist schon vor längerer Zeit beschrieben worden. Es schm. unscharf bei 200°, besitzt eine auffallende Löslichkeit in h. W. und wird durch verd. H_2SO_4 in ein Anhydrid, $C_{24}H_{30}N_4O_8$, (F. 223—224° zers.) verwandelt (E. FISCHER **88**. 638). Es geht aus diesen Rkk. hervor, daſs der Milchzucker noch eine intakte Aldehydgruppe besitzt. Die folgenden Angaben gestatten auch, Schlüsse auf die Konstitution des Milchzuckers zu ziehen, welches bekanntlich ein Anhydrid zwischen Dextrose und Galaktose ist. Durch rauchende HCl wird nämlich das Phenyllaktosazon in *Laktoson*, $C_{11}H_{20}O_{11}$, übergeführt, welches den übrigen Osonen in seinem Verhalten sehr ähnlich ist. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt dieses Laktoson in *Glukoson* und *Galaktose;* es ist also im Milchzucker die Aldehydgruppe der Dextrose intakt und die der Galaktose durch Anhydrisierung verändert (E. FISCHER **88**. 1305):

$$\underset{\text{Galaktoserest}}{CH_2OH(CHOH)_4.CH} < \begin{matrix} O.CHOH \\ | \\ O.CH.(CHOH)_3.CHO \end{matrix}$$

Dextroserest.

Ein gleiches Resultat ergab die Oxydation der Laktose durch Brom, wobei durch Oxydation der Aldehydgruppe *Laktobionsäure* (von Laktobiose, FISCHER, MEYER **89**. I. 419), $C_{12}H_{22}O_{12}$. Diese Säure giebt beim Kochen von Säuren *Glykonsäure* und Galaktose.

18. *Maltose.* Auch die Zus. der Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, die ein Anhydrid von 2 Mol. Dextrose ist, ist durch neuere Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt worden. CUISINIER fand für krystallisierte Maltose das D. zu 1,61, die spezifische Drehung zu +126° (**84**. 384). Das *Phenylmaltosazon*, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, krystallisiert aus h. W. in gelben Nadeln von dem unsicheren F. 206° (E. FISCHER **87**. 638). Es ist nicht im stande, ein Anhydrid zu liefern, wie Laktosazon, zerfällt aber mit rauchender HCl leicht in salzsaures Phenylhydrazin und *Maltoson* (E. FISCHER **89**. I. 250). Mit o-Diaminen verbindet sich Maltose ebenfalls, GRIESS und HARROW (**87**. 1111) haben die *Maltodiamidobenzoësäure*, $C_{19}H_{26}N_2O_{12}$, dargestellt, welche in zll. Nädelchen krystallisiert. Durch Oxydation mit Bromwasser liefert Maltose die der Laktobionsäure entsprechende *Maltobionsäure* (FISCHER, MEYER).

19. *Raffinose* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Die Raffinose, welche sich in den Melassen der Rübenzuckerfabrikation vorfindet, ist ein Anhydrid der drei einfachen Zuckerarten Dextrose, Lävulose und Galaktose. Galaktose und Lävulose sind bei der hydrolytischen Spaltung durch Säuren direkt nachgewiesen worden. Bei der Oxydation mit

Salpetersäure entsteht Schleimsäure und Zuckersäure, welch letztere das Vorhandensein der Dextrose beweist (TOLLENS, MAYER, HÄDICKE **87**. 751. 1347).

Die obige Formel ist auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung bestätigt worden (DE VRIES **88**. 542; TOLLENS, MAYER **88**. 779). Über das Vorkommen der Raffinose bestehen verschiedene Ansichten. PELLET (**89**. I. 299) glaubt, daſs Raffinose sich bei der Einw. von Alkali auf Rohrzucker bilde, wird aber von LIPPMANN widerlegt (**89**. I. 272). HERZFELD (**89**. I. 404) fand die Raffinose oder R. in Säften von erfrorenen und angefaulten Rüben, CECH (**89**. I. 682) hält sie für einen normalen Bestandteil der Rüben. Mit Basen giebt R. wie der Rohrzucker Verbb., so mit Natron, Kalk, Barium, Blei und Strontian. Letztere Verb. hat die Zus. $C_{18}H_{32}O_{16}.2SrO$ (BEYTHIEU, TOLLENS **89**. I. 840). Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER entsteht bei gemäſsigter Inversion neben Lävulose eine den Disacchariden zuzuzählende Zuckerart, die Melibiose, welche ein rechtsdrehendes Anhydrid von Dextrose und Galaktose ist, mit Phenylhydrazin ein in h. W. l. Osazon (F. 176—178°) giebt und der Einw. von Säuren kräftig widersteht.

Apparate.

F. Bode, *Säureheber*. Das untere Gefäſs (Fig. 71) ist aus Blei. Der Boden desselben besteht aus einer Scheibe, welche nach der mittleren Öffnung hin allseitig Fall hat, so daſs die Glaskugel immer wieder vor die Öffnung rollt. Nach dem Einsetzen des Hebers in eine Fl. füllt sich die Erweiterung *b* mit letzterer. Wird nun durch Rohr *e* Luft eingeblasen, so schlieſst die Kugel die Öffnung im Boden, und der Heber füllt sich; sobald das untere Ende des Hebers Fl. abliefert, und das Blasen nachläſst, hebt sich die Kugel wieder und führt dann während der Heberwirkung Spiele aus.

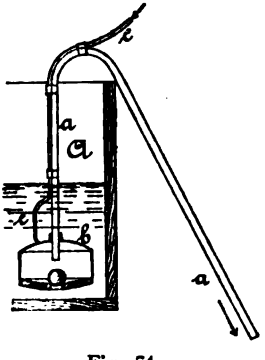


Fig. 71.

Um — was bei zu starkem Blasen eintreten kann — ein Herausspritzen der Säure aus *e* zu verhüten, gestaltet man entweder den Deckel *b* recht hoch oder schaltet zwischen Mund und Röhrchen *e* ein Gefäſs ein. (Z. Deutsch. Ingen. 1889. 823; ZAng. 1889. 522.) ARENDT.

F. Allihn, *Über das Ansteigen des Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaschem Normalglase*. Nach den Unterss. von SCHOTT, ABBE u. a. zeigen die Gläser, welche die beiden Alkalien Kali und Natron enthalten, die Nachwirkungserscheinungen in starkem Maſse, während die Gläser, die nur ein Alkali, Kali oder Natron, enthalten, dieser Erscheinung sehr wenig ausgesetzt sind. Die sogen. Nachwirkungserscheinungen äuſsern sich teils in einer vorübergehenden Erniedrigung, teils in einer bleibenden Erhöhung des Eispunktes. Erstere tritt jedesmal ein, wenn ein Thermometer erhitzt und dann schnell abgekühlt wird. Die Ausgleichung der vorübergehenden Erniedrigung findet bei Instrumenten aus Jenaischem Normalglase schon nach 2—3 Tagen, bei solchen aus anderen Glassorten erst nach Wochen oder Monaten statt. Die Erniedrigung betrug bei dem Jenaschen Glase durchschnittlich 0,05°, bei Thüringer Glase 0,4° und bei englischem Krystallglase 0,15°.

Die Erhebung oder der Anstieg des Eispunktes wird durch den Ausdehnungsrest verursacht, welcher in dem Quecksilbergefäſs von der hohen Erhitzung bei der An-

fertigung her noch vorhanden ist und erst im Laufe von Jahren verschwindet. Das Glas, welches zu den vom Vf. in dieser Beziehung geprüften Thermometern benutzt war, hatte folgende Zus.:

ZnO	CaO	Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
7	7	14,5	2,5	2	67.

Es scheint, dafs dieses Glas (mit der Schmelzungs-Nr. XVI^{III} bezeichnet) von den neuen Thermometergläsern die gröfste Verbreitung gefunden hat. Um ein Urteil über die Güte dieses Glases zu gewinnen, wurden im März 1886 zwei, im August 1886 sieben, im September 1886 ein, im Februar 1888 ein und im Mai 1888 ein Thermometer, bei denen kurz nach der Anfertigung der Nullpunkt bestimmt war, zur längeren Aufbewahrung hingelegt und dann im Februar 1889 die Lage des Eispunktes festgestellt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate, unter I die erste, unter II die zweite Bestimmung des Eispunktes nach längerem Liegen, III ist der Anstieg des Eispunktes:

I		II		III
0,00°	März 1886	+ 0,03°	Februar 1889	0,03°
+ 0,01°	„ 1886	+ 0,02°	„ „	0,01°
+ 0,01°	August 1886	+ 0,03°	„ „	0,02°
+ 0,02°	„ „	+ 0,04°	„ „	0,02°
+ 0,02°	„ „	+ 0,05°	„ „	0,03°
+ 0,03°	„ „	+ 0,06°	„ „	0,03°
+ 0,00°	Septbr. „	+ 0,03°	„ „	0,03°
+ 0,05°	August „	+ 0,09°	„ „	0,04°
+ 0,05°	„ „	+ 0,08°	„ „	0,03°
+ 0,03°	„ „	+ 0,07°	„ „	0,04°
+ 0,00°	Februar 1888	+ 0,03°	„ „	0,03°
+ 0,00°	Mai 1888	+ 0,04°	„ „	0,04°.

Die Erhebung ist also sehr unbedeutend, so dafs sie für gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Für das gewöhnliche sogen. Thüringer Glas beträgt die Erhebung nach 1 Jahre 0,3° und häufig noch mehr, für das englische Glas (Krystallglas, bleihaltig) etwa 0,15°. Das Ergebnis der vorstehenden Unters. ist somit ein überaus günstiges. (ZA. **28.** 435—38.) SACHSSE.

F. A. Kühnlenz, *Wasch- und Absorptionsapparat.* Damit das zu reinigende oder zu lösende Gas möglichst lange mit der Fl. in Berührung bleibt, werden nach Vf. (DRP. Nr. 48 277) Auffangglocken *g* (Fig. 72 S. 839) übereinander angebracht, welche mit einem abgeschrägten Abzugsrohre *a* versehen sind. Letztere sind bei je zwei aufeinanderfolgenden Glockengefäfsen gegen einander versetzt. Gaszuführungsrohr *b* u. Abführungsrohr *c* können durch Glasstöpsel *m* geschlossen werden. (DRP. 48 277; ZAng. 1889. 522.) ARENDT.

E. Comboni, *Destillationsapparat für Vorlesungsversuche.* Vf. hat an dem von KÖNIG (1886) angegebenen Destillationsapparate für Wein u. Trester, welcher direkt A. von 90% erzeugt, den Kühler modifiziert. In dieser Form giebt der Apparat aus Wein direkt A. von 60%. (NRV. **3.** Heft 5. 15/3. Conegliano. R. Scuola di Viticoltura ed Enologia.) BORNTRÄGER.

Bennet F. Davenport, *Ein konstantes Wasserbad.* Der Dampf entweicht durch einen seitlichen Tubus, welcher mit einem langen Zinnrohr verbunden ist; dieses geht vertikal in die Höhe und dann wieder hinab u. endet über einer trichterförmig erweiterten Röhre, die nahe dem Boden des Wasserbades in dieses eingelassen ist. Der Wasserdampf, der sich nicht in dem aufsteigenden Schenkel verdichtet u. direkt zurückfliefst, kühlt sich in dem absteigenden Schenkel ab und das Kondensations-

wasser kommt durch das Trichterrohr wieder in das Wasserbad. Vf., welcher übrigens nur eine ältere Beschreibung wiederholt (Pharm. Rundschau März 1887), hat das Wasserbad Jahre lang Tag und Nacht benutzt und dasselbe nur etwa einmal im Jahre nachfüllen müssen. (JACh. **3.** Teil 3; ChN. **60.** 178.) BODLÄNDER.

O. Kleinstück, *Einführung zweier Gasleitungsröhren in Flaschen mit engem Halse.* In den Stopfen solcher Flaschen, welcher eine doppelte Durchbohrung nicht wohl gestattet, führt man durch eine Durchbohrung ein Rohr mit seitlich eingeschmolzenem Ableitungsrohr (⊦ Rohr), steckt dann durch dieses Rohr eine engere, fast bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre u schliefst oben durch Überstreifen eines Stückchen Gummischlauches über beide Röhren. (ChZ. **13.** 1338. 3/10.) SACHSSE.

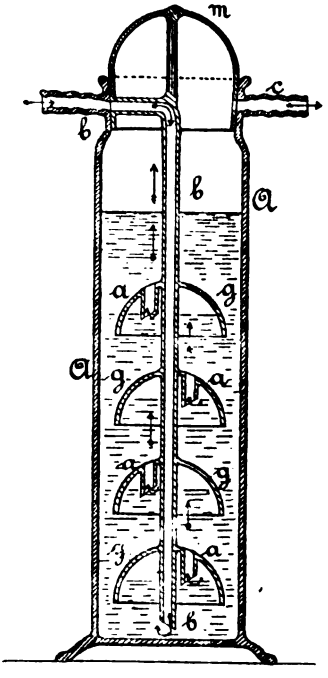


Fig. 72.

J. Hertkorn, *Rückflufskühler und zugleich Destillationsapparat, ohne die Lage des Kühlers zu ändern.* In die Kühlröhre *b* (Fig. 73) ist eine zu dem Kochkolben führende geschweifte Röhre *C* mittels des doppelt durchbohrten Stopfens *B* befestigt. Letztere besitzt $1 - 1^1/_2$ mm über dem Stopfen eine seitlich angeblasene kleine Öse *m*, deren ausspringende Ränder vorteilhaft nach unten gebogen u. etwas abgeschmolzen worden sind. In der zweiten und kleineren Bohrung steckt eine Knieröhre *A* mit Glashahn *G*. Das obere Ende von *A* schneide mit der Innenfläche des Stopfens *B* vollkommen gleich ab. Soll nun rückfliefsend gekocht und abdestilliert werden, so schliefst man zunächst den Hahn *G*. Hierbei treten die in *b* kondensierten Dämpfe durch Öse *m* in *C* nach dem Destillationsgefäfs zurück. Beim Abdestillieren u. Öffnen von *G* wird dieser Vorgang aufgehoben, indem ein Abfluſs durch *A* in der Richtung *n* stattfindet. Da bekanntlich Glashähne leicht zerbrechlich sind, so dürfte die in Fig. 74 gezeichnete und ohne weitere Erklärung verständliche Konstruktion vorzuziehen sein. (ChZ. **13.** 1220. 18/9.) SACHSSE.

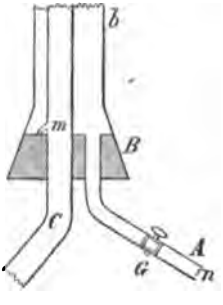


Fig. 73.

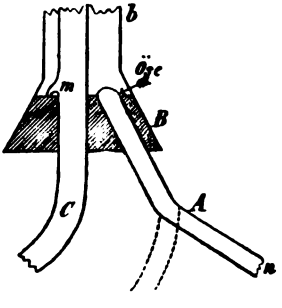


Fig. 74.

Anorganische Chemie.

F. Hoppe-Seyler, *Über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Wasserstoff.* Gegenüber den Ausführungen von M. TRAUBE (**89**. II. 234—36) betont Vf., dafs er nicht, wie SCHÖNBEIN, die durch nascierenden Wasserstoff bewirkten Oxydationen durch eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in zwei Atome von verschiedenen Eigenschaften erklärt, sondern die Ansicht ausgesprochen habe, dafs durch nascierenden Wasserstoff freier indifferenter Sauerstoff unter Bildung von W. reduziert werde, wobei entweder —OH oder eine Verb. HO—O— oder H_2O+—O— zunächst entstehe. Hat sich ein Atom nascierenden Wasserstoffs mit einem Molekül Sauerstoff verbunden, so bildet sich, wenn noch ein zweites Atom Wasserstoff zukommt, Wasserstoffsuperoxyd; kommen statt dessen NH_3, Indigosulfosäure, Bzl., Körper der Methanreihe mit dieser unvollendeten Kombination (also wohl HO—O—) oder mit einem freigewordenen Sauerstoffatom in Berührung, so bildet sich kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern ein Oxyd dieser Stoffe. Die gegen diese Ansicht gerichteten Verss. von M. TRAUBE, wonach trotz Anwesenheit dieser und ähnlicher Stoffe sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, während diese Stoffe selbst zum Teil nicht oxydiert werden, werden vom Vf. nicht widerlegt. Bezüglich der Vers. mit CO und Oxalsäure behält sich Vf. weitere Mitteilungen vor meint aber — ohne nähere Begründung —, dafs das Verhalten dieser Stoffe auf die Deutung der geschilderten Vorgänge keinen irgend wesentlichen Einfluſs haben könne. Die Verss. TRAUBE's, wonach dem Palladium als Sauerstoffüberträger bei den durch Palladiumwasserstoff in Ggw. von Luft bewirkten Oxydationen eine so wichtige Rolle zukommt, sucht Vf. durch die Bemerkungen zu widerlegen, dafs die chemischen Verhältnisse der Übertragung unbekannt seien; auch sei die Sauerstoffübertragung durch reines Palladium- oder Platinblech äufserst schwach. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode sei nur eine notwendige Folge der Einw. des Wasserstoffs in stat. nasc., die Vf. im allgemeinen längst vorher beschrieben hätte. (Vf. übersieht dabei, dafs die Umwandlung des gesamten Wasserstoffs in Wasserstoffsuperoxyd das wesentliche jener Verss. ist [**88**. 216].) Schliefslich macht Vf. TRAUBE daraus einen Vorwurf in einem Citat auf Vf.'s früherer Arbeit ein (ganz unwesentliches) Wort ausgelassen zu haben, und hält den Anspruch aufrecht, dafs TRAURE sich des Vf.'s Ansicht angeschlossen habe, Wasserstoffsuperoxyd entstehe durch Reduktion des indifferenten Sauerstoffs. Nur die Formel H—O=O—H sei unbestrittenes Eigentum TRAUBE's. (B. **22**. 2215—20. 10/8.) BODLÄNDER.

Georg Kassner, *Eine neue Anwendung von Ferricyankalium.* Versetzt man eine alkal. gemachte Lsg. von Ferricyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine stürmische O-Entwickelung, wobei nicht nur der O des Superoxyds entweicht, sondern auch das Ferri- zu Ferrocyankalium reduziert wird:

$$Fe_2(CN)_6(KCN)_6 + 2KHO = 2Fe(CN)_2(KCN)_4 + H_2O + O.$$

Ohne Zusatz von Alkali l. sich das Ferricyankalium ruhig in dem Superoxyd auf, die Entwickelung des O beginnt mit dem Zusatz von jenem, um sofort aufzuhören, wenn das Alkali verbraucht ist, oder wenn man die Fl. ansäuert. Man kann von dieser Rk. Gebrauch machen, um einen regelmäfsigen Strom reinen O zu entwickeln, der wegen seiner Entstehung in alkal. Fl. namentlich frei von CO_2 und Cl sein wird. Man kann sich zu dieser O-Entwickelung eines sehr einfachen Apparats bedienen, der wesentlich aus einem mit Trichterrohr und Ableitungsrohr versehenen Standgefäfse besteht. In letzteres bringt man die Mischung des Ferricyankalium mit dem Superoxyd und läfst dann durch das Trichterrohr das Kali nach Bedarf zufliefsen. Mit ca. 58 g Ferricyankalium und 100 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd erhält man ca. 2 l reinen O. (ChZ. **13**. 1302. 2/10. 1338. 9/10.) SACHSSE.

L. Ilosvay de N Ilosva (vgl. WURSTER **89**. II. 798), *Über die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. Stickoxyden bei der lebhaften Verbrennung.* Vf. unters. zunächst die Zuverläfslichkeit der Reagenzien auf Ozon u. H_2O_2. Das beste u. schärfste Reagens auf Ozon ist der Geruch. Jodkaliumstärkekleister wird auch durch andere oxydierend wirkende Substanzen gefärbt. Thalliumpapier wird durch H_2O_2 nicht braun gefärbt, wohl aber von Dämpfen salpetriger Säure; dauert die Einw. indes an, so verschwindet die Bräunung wieder infolge der Bildung von Thalliumnitrat. Ist indes gleichzeitig Ozon vorhanden, so ist die Bräunung trotz der Anwesenheit jener bleibend, und man kann also mit Thalliumpapier bei Ggw. von Stickoxyden oder H_2O_2 sicher auf Ozon prüfen. Zu beachten ist, daſs in verd. Lsg. das H_2O_2 bei Ggw. von Ozon sich hält, daſs aber jenes im Überschuſs Ozon zerstört. Daraus folgt, daſs beide Körper nicht gleichzeitig vorhanden sein können, auſser wenn Ozon im Überschusse ist. Das HOUZEAU'sche gerötete, KJ-haltige Lackmuspapier ist nicht sicherer als das nach SCHÖNBEIN mit KJ-Stärkekleister imprägnierte Papier. Auſser dem Thalliumoxyd ist auch die durch die Rk. von GRIES erhaltene verd. Lsg. von benzolsulfonsaurem Azo-α-naphtylamin ein sicheres Reagens auf Ozon. Die rote Farbe desselben wird durch Ozon im Lichte gelb, und weder Sulfanilsäure, noch Naphtylamin in essigsaurer Lsg. stellt die ursprüngliche Färbung wieder her. Die Rk. ist selbst dann noch sicher, wenn sich neben dem Ozon eine geringe Menge salpetrige Säure findet. Ist freilich letzterer Körper im Überschusse, so bilden sich dadurch, namentlich wenn man auch Sulfanilsäure und Naphtylamin im Überschusse angewandt hat, Diazoverbb., welche mit Naphtylamin wieder eine rote Farbe geben.

Zur Erkennung von H_2O_2 hat man: KJ-Stärkekleister, Chromsäure und Ä., K-Permanganat mit Schwefelsäure angesäuert, eine Lsg. von Titansäure in konz. Schwefelsäure. Von diesen ist das erste, namentlich zusammen mit Eisenvitriol angewandt, sehr empfindlich, ebenso auch die CrO_3-Rk., wenn der Ä. auf die CrO_3 nicht in derselben Weise wirkt wie H_2O_2, das Permanganat wird dagegen auch durch salpetrige Säure entfärbt. Die Empfindlichkeit der in Schwefelsäure gelösten Titansäure auf H_2O_2 hängt von der Art ab, wie man die Rk. anstellt. Mischt man die zu prüfende Lsg. mit der Titansäurelsg., so tritt eine mehr oder weniger tief orangegelbe Färbung auf, die in verd. Lsgg. um so weniger erkennbar ist, als die Titanlsg. selbst eine schwach gelbbräunliche Färbung hat. Zur Herstellung der letzteren l. Vf. 1 g TiO_2 in 100 g konz. und erhitzter Schwefelsäure auf. Hat sich während des Erhitzens die Fl. getrübt, so setzt man dieselbe nach dem Erkalten tropfenweise zu 20 ccm W. und schüttelt um, wobei die Fl. klar wird. Zur Prüfung auf H_2O_2 bringt man 2—3 ccm der Titanlsg. in ein Glasröhrchen und überschichtet vorsichtig mit 1—5 ccm der H_2O_2-Lsg. Die obere Schicht färbt sich dann orangegelb. Obwohl die Titanrk. 20 mal weniger empfindlich ist, als die KJ-Stärkerk., ist sie doch besser als diese, da sie weder von salpetriger Säure, noch von Ozon hervorgebracht wird.

Bei seinen Verss. hat nun Vf. die Prodd. bei der Verbrennung des Wasserstoffs, Kohlenoxyds, Methans, Leuchtgases, Alkohols, Äthers, Petroleums, Benzols, einer Stearinkerze, Magnesiums, Zinks, Eisenfeilspäne, Schwefels und Phosphors, sowie die Gase aus mit Holz oder Koks geheizten Öfen, die Luft einer elektrischen Bogenlampe, endlich die Prodd. der langsamen Verbrennung des P untersucht, u. zwar mit folgendem Ergebnis. Die Verbrennungsprodd. hatten niemals Ozongeruch, sie färbten meist Jodkaliumstärkekleister, blieben aber auf Thalliumpapier ohne Einw. HOUZEAU'sches Papier wurde mehr oder weniger mit jeder Flamme gebläut. Die rote Färbung des GRIES'schen Farbstoffs blieb längere Zeit erhalten. Hieraus wird geschlossen, daſs sich bei der lebhaften Verbrennung kein Ozon bildet, sondern salpetrige Säure. Bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht Ozon und H_2O_2. Vf. untersucht nun weiter, ob sich der letztere Körper auch bei der schnellen Verbrennung bilde, und zwar wird diese Unters. in drei Fragen zerlegt, nämlich: rufen die brennbaren

Gase die Bildung von H_2O_2 in Berührung mit W. hervor, oder nicht, enthält das bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Gase fern von der Verbrennung selbst aufgesammelte W. H_2O_2, endlich, absorbiert W., durch welches man die Verbrennungsgase von CO hindurchstreichen läfst, H_2O_2? Bei den ersten Verss., bei welchen die Flamme mit Hilfe eines Gebläses gegen W. gerichtet werden konnte, wurde dieses in 2—3 Minuten durch jede Flamme mit Superoxyd gesättigt, mit Ausnahme der Leuchtgas- und Benzolflamme, deren Schwefelgehalt hinderlich war. Bei den zweiten Verss. wurde in dem kondensierten W. niemals H_2O_2 gefunden, ebenso wenig in der dritten Versuchsreihe.

Aufser salpetriger Säure entsteht auch Salpetersäure bei der Verbrennung. Es sind das die einzigen Prodd., da wenigstens die lebhafte Verbrennung weder Ozon, noch Wasserstoffsuperoxyd entstehen läfst. Bedenkt man, dafs Ozon sich über 240° u. das Superoxyd bei Rotglut zers., so läfst sich nicht annehmen, dafs diese Substanzen sich in der Flamme halten. Die Stickoxyde verhalten sich anders. Die Verbrennungswärme ruft die Verb. von N und O hervor, und es ist anzunehmen, dafs sich NO_2 bildet, welche dann mit W. sich zu salpetriger Säure und Salpetersäure zersetzt. (Wie die doch nach dem Obigen hier und da stattfindende Bildung von Superoxyd zu erklären ist, darüber spricht sich Vf., soweit Ref. sehen kann, nicht näher aus, es scheint, als ob er diese als sekundär, d. h. bewirkt durch die Oxydation des fertigen W., gegen welches die abgekühlte Flamme gerichtet ist, ansieht.) (BPar. [3.] 8. 360—77. 20/9.) SACHSSE.

L. Ilosvay de N Ilosva, *Giebt es Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre.* Vf. untersucht zunächst die Beweise, die man für die Existenz beider Körper in der Atmosphäre angeführt, und findet diese nicht ausreichend, weil dieselben auch auf salpetrige Säure und Nitrite gedeutet werden können. Sodann wendet er sich zu eigenen Verss., wobei die Ggw. von salpetriger Säure möglichst ausgeschlossen werden sollte. Dies gelingt nach folgenden Thatsachen: Wirkt Superoxyd auf die Lsg. eines alkal. Nitrits, so oxydiert es dieses zu Nitrat, und wenn es im Überschusse bei Ggw. eines alkal. Hydrates oder Nitrates ist, so läfst es sich auch durch die in Schwefelsäure gelöste Titansäure nachweisen. Eine ozonisierte Luft kann 80 ccm 20%ige Schwefelsäure und 140 ccm 40%ige Natronlsg. durchströmen und färbt unmittelbar nach dem Austritte das GRIES'sche Reagens gelb oder wirkt auf Thalliumoxyd oder Jodkalium genau so, als ob sie niemals mit Schwefelsäure und Natron zusammengetroffen wäre. Ein auf diese Grundlagen hin ausgeführter Vers., bei welchem also die Luft der salpetrigen Säure beraubt wurde, führte nun zu dem Schlusse, dafs in derselben weder Ozon, noch Superoxyd ist. Die dazu dienende Luft wurde der Strafse entnommen, aber in einer gewitterreichen Jahreszeit. Verss. an anderen Lokalitäten konnte Vf. noch nicht ausführen, er ist indes überzeugt, dafs, wenn auch gelegentlich sich Ozon u. Superoxyd bilden können, ihre konstante Ggw. in der Luft, wenn auch nicht unmöglich, so doch sehr zweifelhaft ist wegen der Menge der mkr. oxydationsfähigen Organismen und wegen der salpetrigen Säure. Arbeitet man in einem geschlossenen Raume mit Ozon, so wird man kurze Zeit von dem Geruche belästigt, dann ist derselbe plötzlich verschwunden. Warum sollte das, was hier im kleinen vor sich geht, nicht auch in der Natur geschehen? Aus ähnlichem Grunde ist auch eine ozonreiche Luft in Wäldern mit ihren Massen von organischen Substanzen sehr zweifelhaft. Die Unterss. des Vf.'s haben gezeigt, dafs die Menge der in der Luft enthaltenen salpetrigen Säure gröfser ist in den Frühlingsmonaten als Sommermonaten, gröfser am Tage als in der Nacht, dafs sie mit der Höhe der Luftschichten wächst, und dafs sie also sich in der Weise verhält, wie man bisher vom Ozon annahm. Die meteorologischen Beobachtungen, die man auf Ozon und Superoxyd beziehen wollte, beziehen sich mehr auf die salpetrige Säure. (BPar. [3.] 2. 377—88. 20/9.) SACHSSE.

L. Ilosvay de N Ilosva, *Salpetrige Säure im Speichel und in der ausgeatmeten Luft.* Die von SCHÖNBEIN zuerst behauptete, von anderen bestätigte Thatsache des Vorkommens von salpetriger Säure im Speichel läfst sich folgendermafsen leicht zeigen. Man kocht den Speichel mit einer Lsg. von Sulfanilsäure in Essigsäure, dekantiert die klare Lsg. von dem Koagulum und setzt die Lsg. von Naphtylamin hinzu. Die in einigen Sekunden eintretende Rotfärbung beweist die Ggw. von salpetriger Säure. Weitere Verss. des Vf's. bestätigten die bekannte Thatsache, dafs der Speichel nach der Mahlzeit mehr salpetrige Säure enthält, als vorher, und dafs diese zu verschiedenen Tageszeiten schwankt. Auch die ausgeatmete Luft enthält salpetrige Säure, wenn sich dies auch nicht so leicht nachweisen läfst, wie dies STRUVE seinerzeit annahm, denn es gehören dazu ungefähr 48 l ausgeatmete Luft. Vf. bestimmte gleichzeitig den Gehalt der Luft, in welcher geatmet wurde, an salpetriger Säure und glaubt nach Schätzung, dafs in der ausgeatmeten Luft mehr davon vorhanden ist, als in der eingeatmeten. (BPar. [3.] **2**. 388—91. 20/9.) SACHSSE.

H. N. Warren, *Schnelle Methode, um Silicium-, Aluminium- und andere Chloride im grofsen darzustellen.* In einer mit Kühler versehenen thönernen Retorte erhitzt man Siliciumeisen mit etwa 15% Siliciumgehalt im Chlorstrome; es entwickelt sich Ferrichlorid und Siliciumchlorid. Ersteres verdichtet sich im Kühler, letzteres wird in einem durch eine Kältemischung gekühlten Gefäfse aufgefangen. Zur Darstellung von Aluminiumchlorid wendet man eine 10% Aluminium enthaltende Eisenlegierung an. Um das Prod. von $FeCl_3$ zu reinigen, mischt man es mit Eisenspänen und destilliert von neuem. Wenn man die gepulverte Legierung, mit Kochsalz gemischt der Einwirkung des Chlors aussetzt, so entsteht Aluminiumnatriumchlorid. (ChN. **60**. 158. 27/9.) BODLÄNDER.

L. Ilosvay de N Ilosva, *Darstellung von nitrat- und nitritfreier Soda.* Man kann zu diesem Zwecke entweder Natrium und W. benutzen oder man reduziert die Soda des Handels. Im ersteren Falle mufs man das Na auf den Boden des W. bringen, was man durch Einhüllung desselben in ein Platingewebe erreicht. Steigt das Na auf die Oberfläche oder fängt gar an zu brennen, so würde die dabei aus dem N der Luft gebildete salpetrige Säure sofort das Prod. verunreinigen. Vf. beschreibt auf das genaueste, wie man das betreffende Metallgewebe und die notwendigen Apparate zu reinigen hat. Um käufliche Soda nitrit- und nitratfrei zu machen, behandelt man dieselbe mit Zn. (BPar. [3.] **2**. 357—59. 20/9.) SACHSSE.

A. de Schulten, *Versuche zur Darstellung chlorhaltiger Zinkphosphate und Arseniate.* Vf. schm. Zinkphosphat, $Zn_3(PO_4)_2 + 4H_2O$, mit Chlorzink zusammen, erhielt aber nur Krystalle von wasserfreiem $Zn_3(PO_4)_2$, deren D_{15} 3,998 war. Sie l. sich nur langsam in verd. Essigsäure und schm. in lebhafter Rotglut. Auch durch Erhitzen einer sehr konz. Lsg. von Chlorzink mit $Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$ auf 250° im geschlossenen Rohre erhält man wasserfreies Phosphat. Verdampft man eine Lsg. von Arsensäure mit überschüssigem Chlorzink zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Sieden des Chlorzinks, so bildet sich chlorfreies $Zn_3(AsO_4)_2$, D_{15} 4,913. Das Zn bildet also keine chlorhaltigen Phosphate und Arseniate und unterscheidet sich dadurch von den ihm nahestehenden Metallen wie Mg und Cd. (BPar. [3.] **2**. 300 bis 302. 20/9.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Georg Foth, *Erwiderung.* Dieselbe richtet sich gegen die Bemerkungen, welche HOLM (**89**. II. 457) zu der Arbeit des Vf's. über den *Einfluſs der CO_2 auf die Gärthätigkeit der Hefe* gemacht hat. Vf. bleibt allenthalben auf seinem Standpunkte stehen und verwahrt sich gegen die von HOLM geübte Kritik, sowie gegen den dabei angeschlagenen Ton. (WBr. **6**. 844—46. 13/9.) SACHSSE.

F. Schaffer und **St. Bondzynski**, *Beiträge zur Kenntnis der Labfermentwirkung und des Reifungsprozesses des Käse.* Im Anschlusse an die Verss. von EUGLING fanden Vff., dafs die durch die gekochte Milch hindurch geleitete CO_2 die Verb. des Caseïns mit Calciumphosphat lockere. Die Säure- und Labfermentwirkungen sind analoge, nur durch die Intensität verschiedene Prozesse, da die letztere Wirk. durch die Ggw. einer Säure bedingt ist. Beim Studium des Reifungsprozesses eines nach Einleiten von CO_2 aus gekochter Milch hergestellten Käses fanden Vff., dafs das Labferment aus der gekochten und mit CO_2 gesättigten Milch aufser Caseïn auch noch Albumin oder richtiger Zieger ausfällt, und dann, dafs der Käse innen nicht zur Reife kam. Die Eiweifszersetzungsprodd. bei Käse aus gekochter Milch betrugen 0,28 und 0,1%, während SCHULZE dieselben bei normalem Emmenthaler Käse zu 5,4—6,9% bestimmte. Demnach scheint das Labferment (Pepsin) bei dem Reifungsprozesse des Emmenthaler Käses nicht oder nur sehr wenig beteiligt zu sein, sondern von den in der Milch enthaltenen Bakterien durchgeführt zu werden. (LSchw. **2**. 29; VNa. **4**. 17—18.) PROSKAUER.

L. H. Friedburg, *Über das wirksame Prinzip des Lab, das Chymosin.* MERK's Pepsin nach dem BLUMENTHAL'schen Verfahren vom Chymosin befreit, war geruchlos, in W. l. u. zersetze Eiweifs sehr kräftig, koagulierte aber Milch in schwach saurer Lsg. innerhalb 48 Stdn. nicht. Wurde dagegen Chymosin zugesetzt, so trat die Gerinnung in kürzester Zeit ein. Chymosinfreies Pepsin koaguliert also die Milch nicht, durch Chymosin wird Milch in saurer Lsg. am schnellsten, in alkal. Lsg. dagegen am langsamsten koaguliert. (Molk.-Z. **3**. 37; VNa. **4**. 18.) PROSKAUER.

Ernst Kramer, *Studien über die schleimige Gärung.* Mit Ausnahme der PASTEUR'schen Unterss. (1841) über die schleimige Gärung hat wohl keine der folgenden einen besonderen wissenschaftlichen Wert, und wurde dieser Gegenstand in den Lehrbüchern bisher auch ziemlich kurz und ausweichend behandelt, da es eben an einer präzisen Definition der schleimigen Gärung fehlte. Nach Vf. versteht man darunter jenen Vorgang, bei welchem unter gewissen Umständen Fll., welche Zucker (Saccharose, Glykose, Laktose etc.), sowie auch Lsgg. anderweitiger Kohlenhydrate (Mannit, Stärke, Schleim), die die nötigen Mengen Eiweifssubstanzen und Mineralstoffe (phosphorsaures Kalium oder Natrium sind dabei notwendig) enthalten, in einen schleimigen Zustand übergehen. Neben diesem Schleime, einem Kohlenhydrat der Formel $C_6H_{10}O_5$, tritt stets Mannit und Kohlensäure auf, was jedoch bei schleimiger Milch noch nicht bestimmt behauptet werden kann. Hierbei etwa auftretende Milchsäure, Buttersäure u. freier Wasserstoff haben mit der schleimigen Gärung nichts zu thun u. sind auf nebenher verlaufende Gärungsprozesse nicht reiner Kulturen zurückzuführen. Hervorgerufen wird die schleimige Gärung durch zu den Bakterien gehörende und je nach der Qualität der zuckerhaltigen Fll. gänzlich verschiedene Mikroorganismen. Nicht als schleimige Gärung sind die auf Zuckerrübenscheiben oder auch im Zuckerrübensafte auftretende Gallertbildungen knorpeliger Konsistenz aufzufassen. Die Kohlehydrat haltigen Fll. können nun je nach der Natur ihres Schleimigwerdens in drei Gruppen eingeteilt werden. 1. Neutrale oder schwach alkalische, saccharosehaltige Fll., welche aber stets Eiweifsstoffe und Salze in einer bestimmten Menge gelöst enthalten müssen, (Lsgg. von Saccharose mit Eiweifsstoffen und Mineralstoffen oder Abkochungen von Gerste, Reis, Weizen etc. unter Zusatz von Saccharose, ferner der Saft von Möhren, Zuckerrüben, Zwiebeln etc.), lassen die Saccharose in schleimige Gärung übergehen, was durch den Bacillus viscosus sacchari KRAMER bewirkt wird. 2. Säure, Eiweifs und Mineralsubstanzen enthaltende Glykoselsgg. (z. B. Wein) werden durch die Einwirkung des Bacillus viscosus vini KRAMER schleimig. 3. Neutrale, schwach saure oder schwach alkal. Lsgg. des Milchzuckers bei Ggw. von Eiweifs und Mineralsubstanzen, z. B. Milch, Mannitlsgg. erleiden die schleimige Gärung durch einen ganz spezifischen Mikroorganismus, welchen Vf. noch nicht studierte und der nach SCHMIDT-

Mülheim ein Coccus von 1 μ Durchmesser ist. Der Bacillus viscosus sacchari KRAMER (1 μ dicke, 2,5—4 μ lange, an den Ecken schwach abgerundete Stäbchen, Ketten von 50 Gliedern bildend), zeigt nur die BROWN'sche Molekularbewegung, und entwickelt sich entweder als hyaliner Schleim (auf Möhrenscheiben) oder als schmutzig weiſser Beschlag (auf Kartoffeln) oder in weiſslichen, länglichrunden Kolonieen (auf Agar u. Gelatine), und vermehrt sich nicht auf sauren Böden. Der Bacillus viscosus vini KRAMER (0,6—0,8 μ dicke und 2—6 μ lange Stäbchen, oft 14 μ lange Scheinfäden) gehört zu den anaëroben Bakterien, kommt nur auf sauren Nährböden (Wein) vor. Der Schleim ist als ein Prod. der Assimilation des Gärungserregers anzusehen und besteht aus umgewandelten äuſseren Membranschichten. Mannit und Kohlensäure sind als Gärungsprodd., resp. als Prodd. der inneren Atmung, und zwar ersterer als sekundäres, letztere neben Wasserstoff als primäres Prod. anzusehen. Der Wasserstoff verbindet sich hierbei im status nascens mit der vorhandenen Glykose zu Mannit. Der Schleim wird durch A. aus den zähen Fll. als amorphe, fadenziehende, in W. unl. und darin nur quellende Substanz niedergeschlagen. Mit Jod wird derselbe nicht gefärbt, Alkalien lösen ihn unter Gelbfärbung, aus welcher Lsg. A. denselben als feinschuppigen weiſsen Nd. ausfällt. Fällungsmittel sind ebenfalls Barytwasser und basisches essigsaures Blei. Sein spez. Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = +195$. Diese Verss. werden fortgesetzt. (MCh. **10**. 467—505. Juli. [16/5.] Wien.) WACHTER.

C. J. Lintner und **F. Eckhardt**, *Studien über die Diastase.* Das diastatische Ferment des ungekeimten Getreides, namentlich der Gerste und des Weizens, ist von der Diastase des Malzes wohl zu unterscheiden. Ersteres besitzt bei Temperaturen über 35° C. eine verhältnismäſsig geringere Fermentativkraft als letztere. Bei Temperaturen unter 35° ist das Umgekehrte der Fall. Das Lösungsvermögen für Stärke ist bei weitem schwächer, als das der Diastase (vgl. **89**. I. 77). Durch die Behandlung von Weizenmehl und Weizenkleber mit verd. Essigsäure etc. findet, wie A. REYCHLER (**89**. I. 521) gezeigt hat, eine Fermentbildung statt. Diese Fermentbild. durch verd. Säuren darf nicht mit der Diastasebildung bei der Keimung verwechselt werden. Zur Erklärung der ersteren ist die Existenz eines Fermentogens oder Zymogens anzunehmen. Das Auftreten der Malzdiastase dürfte unstreitig an bei der Keimung sich abspielende, noch unbekannte chemische Prozesse gebunden sein. Die REYCHLER'schen Fermentlagg. sind in ihren Wirkungen den wss. Gersten- und Weizenauszügen zu vergleichen. In beiden Kategorien dürfte das gleiche diastatische Ferment enthalten sein. Um Verwechselungen vorzubeugen, dürfte es sich empfehlen, unter Diastase schlechthin nur die Malzdiastase zu verstehen und sonst von Gersten- und Weizendiastase zu sprechen. Eine neue Bezeichnung für das in der Natur wahrscheinlich am meisten verbreitete Ferment des nicht gekeimten Getreidesamens einzuführen, erscheint vorläufig nicht zweckmäſsig. (ZBr. **12**. 389—99. 11/10.) SACHSSE.

Gottbrecht, *Über die fäulniswidrigen Eigenschaften des Ammoniaks.* Die Versuche bezweckten zunächst, die Angaben von RICHARDSON (1863) über die fäulniswidrige, konservierende Kraft des NH_3 zu prüfen. Angewandt wurden Lsgg. von kohlensaurem Ammonium. Frische Organstücke hielten sich in Fll. mit 2% Ammoniumcarbonat neun Tage, mit 5% neunzehn Tage und mit 10% 60 Tage lang. Konzentrationen bis zu 5% des Salzes herab waren im stande, auf bereits vorhandene üppige Fäulniskulturen so einzuwirken, daſs sie die für ihre Existenz notwendigen Bedingungen nicht mehr fanden. Konzentrationen bis zu 2,5% gestatteten den Bakterien nur eine kümmerliche Existenz, bei 1,0—0,25% Ammoniumcarbonat trat dagegen eine deutlich gesteigerte Fäulnisentwickelung gegenüber den ohne Ammoniumcarbonat angesetzten Kontrollverss. hervor. Zu den Verss. diente ein aus Fibrin hergestellter Nährboden. Die ausgeübten Wirkk. waren nicht die Folge einer zu starken Alkaleszenz. Muskelfleisch und Milz in einer Atmosphäre von Ammoniakgas aufbewahrt, zeigten sich nach sechs Monaten noch frisch. Dagegen gelang es nicht,

gröfsere Massen bereits in Fäulnis begriffenen Materiales durch Lagg. von Ammoniumcarbonat antiseptisch zu beeinflussen, wahrscheinlich weil das NH_3 viel zu langsam in die faulen Organe eindringt. (APth. **25**. 385; Cm. **27**. 460—61. Greifswald. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

W. Booker, *Die Bakterien in den Fäces von an Cholera infantum leidenden Kindern.* Ein Bakterium, Bac. aerogenes lactis, welches Vf. ebenfalls fand, ist bereits von ESCHERICH in den Fäces konstatiert worden. Ein anderer, die Gelatine verflüssigender Bacillus bringt die Milch zu labähnlicher Gerinnung und scheint Eiweifs unter Bild. toxischer Prodd. zu spalten. Kulturen desselben in Milch töteten Mäuse und Meerschweinchen. (CBk. **5**. 316—17.) PROSKAUER.

Ib. van Geuns, *Über das Pasteurisieren von Bakterien.* Die Verss. ergaben, dafs eine nur wenige Sekunden dauernde Einw. einer Temperatur, die ungefähr 80°C. nicht überschreitet, mit darauffolgender Abkühlung, dazu genügt, um eine Reihe von Bakterienarten, und besonders auch solche infektiöser Natur, in verschiedenen Nährmedien zu töten. Es ist nicht zweifelhaft, dafs Milch, welche etwa einer Verunreinigung durch die Bakterien, welche zu den Verss. gedient hatten, ausgesetzt war, nach dem fabrikmäfsigen Pasteurisieren diese nicht mehr in lebensfähigem Zustande enthalten kann. Abgesehen von den Sporen verschiedener Bacillenarten, welche selbstverständlich wohl in den seltensten Fällen von diesem Konservierungsverfahren angegriffen werden, sind nur einzelne Bacillen, so z. B. eine Art aus der Milch, ferner Heu- u. Milzbrandbacillen ausgenommen, die sich auch in ihren vegetativen Zuständen der genannten Temperatur gegenüber resistent erwiesen, und selbst bei diesen ist die Möglichkeit, dafs in den Verss. bestimmt keine Sporen vorhanden waren, nur beim Milzbrande auszuschliefsen. Die pathogenen Bakterienarten werden noch bei einer niedrigeren Temperatur, die meisten schon bei und selbst unter 60° getötet. (ZBr. **12**. 353—61.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Erklärung in betreff der Arbeit von Dr. Bernheim: „Die parasitären Bakterien der Cerealien" nebst weiteren eigenen Versuchen.* (AH. **9**. 350 bis 361. Würzburg. Hygien. Inst. — C. **89**. I. 690.) PROSKAUER.

Douglas Cunningham, *Bewirken die Kommabacillen, selbst vorausgesetzt, sie seien die nächste Ursache der Cholera, wirklich die epidemische Verbreitung der Cholera?* Vf. hat zur Beantwortung dieser Frage Verss. über das Verhalten der Kommabacillen im Boden u. W. angestellt. Nach denselben verschwinden die genannten Bacillen sehr rasch, sobald Boden und W. in natürlichem Zustande belassen werden. In schlechtem, ungekochtem W. hielten sie sich vier bis neun Tage, nach dem Kochen des W. 25 Tage; aus Gartenerde waren sie nach 10—26 Tagen verschwunden, aus Gartenerde, mit Fäkalien vermengt, nach sechs Tagen, u. wenn die M. vorher sterilisiert worden war, nach 47 Tagen. An diese Beobachtungen knüpft dann Vf. seine weiteren Betrachtungen. (AH. **9**. 406—31. [14/10. 88.] Kalkutta.) PROSK.

Justyn Karlinski, *Über das Verhalten des Typhusbacillus im Brunnenwasser.* Vf. hat Reinkulturen von Typhusbacillen in einen Brunnen gegossen, um ihre Za-, resp. Abnahme gegenüber den Wasserbakterien durch das Plattenverfahren festzustellen. Schon nach 24, resp. 48 Stdn. konnte konstatiert werden, dafs eine grofse Anzahl der Typhusbacillen, welche zugleich mit dem entsprechenden Nährboden in den Brunnen eingeführt wurden, im Kampfe mit den sich rapid vermehrenden Wasserbakterien unterlegen war, und schon in den nächsten Tagen waren sie ganz aus dem W. verschwunden. Weiter wurde demselben Brunnen eine Aufschwemmung von Typhusrasen in einer Menge von 400 ccm — 1 ccm enthielt 9 000 000 Keime — einverleibt, u. letztere vermochten sich 3 Tage im Brunnenwasser zu halten. Ein ähnlicher zweiter Versuch ergab dasselbe Resultat. Bei geringerer Menge der in das W. eingeführten Keime waren diese schon nach 24 Stdn. vernichtet. (AH. **9**. 432 bis 449. [Jan.] München. Hygien. Inst.). PROSKAUER.

W. L. Peters. *Die Organismen des Sauerteiges und ihre Bedeutung für die Brotgärung.* In dem Sauerteige findet man stäbchenförmige Bakterien und Saccharomyceszellen. Von letzteren kommen regelmäfsig drei Formen vor, während eine vierte nur in einzelnen Fällen gefunden wird. Die am reichlichsten auftretende Form ist mit Saccharomyces minor ENGEL zu identifizieren, sie ruft eine starke Gärung hervor, wenn diese auch der durch S. cerevisiae hervorgerufenen nachsteht. Eine zweite, durch die Form der Zellen sich unterscheidende Saccharomycesform bringt ebenfalls kräftige alkoholische Gärung hervor. Die dritte Form ist Mycoderma vini, doch tritt dieselbe in sehr wechselnden Mengen auf und scheint eine Verunreinigung des Sauerteiges darzustellen, die bei guter Arbeit ziemlich unterdrückt wird, bei nachlässigem Verfahren jedoch überhand nimmt und dann vielleicht für den Verlauf der Brotgärung von Bedeutung sein kann. Endlich hat Vf. in einzelnen Fällen auch Zellen von S. cerevisiae gefunden, die wahrscheinlich durch Zufall hineingekommen sind.

Von Bakterienformen wurden fünf isoliert. Der B. panificans, welchen LAURENT als Erreger der Brotgärung ansieht, konnte nicht isoliert werden. Die von LAURENT von diesem angegebenen Eigenschaften verteilen sich auf jene fünf Arten. Bakterium A bildet kreisrunde kleine Kolonieen, welche Gelatine nicht verflüssigen, ebensowenig wie sich Lsg. von Stärke oder Eiweifs konstatieren liefs. Bakterium B bildet dem vorigen sehr ähnliche, aber gröfsere Kolonieen und vermag Stärke zu lösen, nicht Eiweifs. In Hefewasserzuckerlösung bildet dieses Bakterium Säure, welche als Milchsäure nachgewiesen wurde. Indes unterscheidet sich B scharf von den bisher bekannten Milchsäurebakterien und auch von dem bekannten Milchsäurebacillus der Milch. Ein drittes Bakterium C unterscheidet sich äufserlich von den beiden vorigen, aber auch durch seine chemische Wirkung, da es im stande ist, aus A. Essigsäure zu bilden. Es ist indes mit dem bekannten Erreger der Essiggärung, Micrococcus aceti de By. nicht identisch. Bakterium D, welches sich in der Form seiner Kolonieen scharf von dem Bakterium A unterscheidet, steht in seinem Entwickelungsgange dem B. subtilis sehr nahe, von dem es indes durch Gröfse der Stäbchen und Sporen verschieden ist. D. verflüssigt Gelatine nicht, l. aber Stärke. Dem B. subtilis ebenfalls sehr nahe stehend, ist endlich Bakterium E, welches indes als selbständige Form anzusehen ist. Als Gärungserreger hat dasselbe nie gewirkt, besitzt dagegen kräftige enzymatische Wirkung und verflüssigt sowohl Gelatine als Stärke und Eiweifs, letzteres unter Peptonbildung.

Als Produzenten des im Sauerteige nachgewiesenen A. sind natürlich die Saccharomycesformen anzusehen. Die Bakterien des Sauerteiges sind nicht fähig, irgendwelche nennenswerte Gasentwickelung zu bewirken und können daher zum Aufgehen des Teiges vor dem Backen nichts wesentliches beitragen. Die bei der Brotgärung entstehenden Säuren entstehen unter dem Einflusse der oben genannten Bakterien. Den Produzenten der Buttersäure, welche im Sauerteige nach einigen Angaben vorhanden sein soll, aufzufinden, gelang nicht. Bakterium E scheint auch bei der von LAURENT beschriebenen Brotverderbnis eine Rolle zu spielen. (Bot. Ztg. 1889. 405—19. 21/6. 421—31. 28/6. 437—49. 5/7.) SACHSSE.

M. Nencki. *Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweifs durch anaërobe Spaltpilze.* Nach BRIEGER sind die basischen Fäulnisprodd. sehr zahlreich und werden durch besondere Spaltpilzspezies (z. B. Tetanus- und Typhusbacillen) eigentümliche Toxine gebildet. Vf. und BOVET haben besonders die Zers. des Serumeiweifs durch die anaërobiotischen Bacillenarten: Bacillus liquefaciens magnus, B. spinosus und die Rauschbrandbacillen studiert. Erstere beiden erhielt Vf. von dem Entdecker LÜDERITZ, die Reinkulturen des letzteren wurden selbst folgendermafsen hergestellt: Der Rauschbrand, eine gefährliche Infektionskrankheit des Rindes in der Schweiz wurde Meerschweinchen mit etwas Milchsäure und Zucker in die Hinter-

backe injiziert, welchen dann kurz vor ihrem Tode unter antiseptischen Vorsichtsmaſsregeln etwas von der serösen Fl. aus der Geschwulst durch Einsaugen in kapillare Gläschen entnommen wurde. Diese Fl. wurde sofort der Nährgelatine oder Agar eingeimpft, letztere hierauf ausgerollt und mit einer Schicht Nährgelatine bedeckt, dann gut unter Sauerstoffausschluſs verschlossen. Sobald bei Bruttemperatur die einzelnen Kolonieen herausgewachsen sind, kann die Reinkultur der Stäbchen durch Übertragung leicht erhalten werden. Der Sauerstoffausschluſs geschah teils durch Wasserstoff, teils durch Anwesenheit alkalischen Pyrogallols. Die reinen, nach der fünften Übertragung erhaltenen Rauschbrandbacillen üben auf Meerschweinchen keine pathogene Wirkung mehr aus, verflüssigen aber rasch Gelatine und zersetzen Eiweiſs. Die Zers. des Serumeiweiſs durch die erwähnten drei Pilzarten geschah in Kolben, aus welchen die Luft entweder durch Stickstoff oder Wasserstoff oder Kohlensäure verdrängt war, und wurde hierbei beobachtet, daſs das Wachstum der Pilze durch letzteres Gas verzögert wird. Den reinen Stickstoff gewann Vf. aus der Luft durch Absorption des Sauerstoffes mittels alkalischer Pyrogallollsg. und Durchleiten durch glühende Kupferspäne. Die bei der Zers. erhaltenen Prodd. waren folgende: a. Gasförmige Körper: Wasserstoff und andere später zu beschreibende Gase. b. Die flüchtigen Fettsäuren bis incl. Capronsäure. c. Etwas Leucin. d. Die aromatischen Säuren: Phenylpropionsäure (F. 47,5°, Hauptbestandteil der aromatischen Säuren), p-Oxyphenylpropionsäure (Hydroparacumarsäure, F. 125°), und Skatolessigsäure (F. 134°); dagegen konnten Phenylessigsäure, Benzoësäure, resp. die betreffenden hydroxylierten Säuren nicht nachgewiesen werden. Letzteres bietet im allgemeinen Interesse für die Kenntnis der anaërobiotischen Gärung, sowie auch des Eiweiſsmoleküles selbst, in welchem wahrscheinlich die drei aromatischen Gruppen: Tyrosin, Phenylamidopropionsäure und Skatolamidoessigsäure präformiert sind. Unter letzterer Annahme läſst sich durch Reduktion, Oxydation und Spaltung der hervorgegangenen Säuren die ganze Serie der bei der Eiweiſsgärung und Verwesung aufgefundenen Prodd. auf die einfachste Art erklären. 1. Aus Phenylamidopropionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2)CO_2H$, entsteht durch Einw. von Wasserstoff unter Abspaltung von Ammoniak zunächst Phenylpropionsäure, aus welcher durch Oxydation successive Phenylessigsäure, Benzoësäure resultieren; auſserdem bildet sich aus der primären Säure durch Abspaltung von Kohlensäure das Phenyläthylamin. 2. Wasserstoff führt das Tyrosin, $HO.C_6H_4.CH_2CH(NH_2)CO_2H$, unter Abspaltung von Ammoniak in p-Oxyphenylpropionsäure über, welche ihrerseits durch Oxydation in p-Oxyphenylessigsäure, diese in p-Kresol, diese in p-Oxybenzoësäure, diese in Phenol umgewandelt werden. 3. Aus der Skatolamidoessigsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_3\\NH\end{matrix}\right\rangle C—CH(NH_2).CO_2H$, entsteht auf gleiche Weise zunächst Skatolessigsäure, dann Skatolcarbonsäure, dann Skatol, dann Indol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle CH$. Es soll jedoch nicht behauptet werden, daſs die Zers. genau nach diesem Schema erfolgt, und können z. B. die Endprodd. in vielen Fällen sofort entstehen, was von der Temperatur, dem Luftzutritte und der Anwesenheit von Spaltpilzen, wie z. B. Micrococcus acidi paralactici, abhängt. Schlieſslich ist noch zu bemerken, daſs Leim bei seiner Zers. weder Tyrosin, noch Skatol, noch Indol, wohl aber Benzoësäure liefert, und daher in demselben zum Unterschiede von Eiweiſs nicht Tyrosin oder Skatolamidoessigsäure, sondern Phenylamidopropionsäure präformiert ist. (MCh. **10.** 506—25. 25/8. [9/5.] Wien. K. Akad. d. Wissensch.)

WACHTER.

M. Nencki und **N. Sieber**, *Zur Kenntnis der bei der Eiweiſsgärung auftretenden Gase.* Zur Bestimmung der bei der Zers. von Serumeiweiſs durch den B. liquefaciens magnus auftretenden Gase wurde die Luft aus dem Zersetzungskolben mittels

Stickstoff entfernt und das Gas nach dem 13. Tage aufgefangen. Dasselbe bestand aus 97,1 Volumprozenten von Kali absorbierbaren Gasen u. 2,63 Volumprozenten Wasserstoff. Der Stickstoff war bis auf eine Spur verdrängt worden, so dafs also bei der Gärung selbst kein Stickstoff auftrat. Die Abwesenheit von Methan zeigte sich dadurch, dafs nach Explosion durch Kali keine Volumverminderung statt hatte. Die vom Kali absorbierten Gase konnten aber nicht nur aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehen, da die zugesetzte Kalikugel einen unangenehmen Geruch nach faulem Kohl besafs, der beim Ansäuern noch deutlicher hervortrat. In der angesäuerten Lsg. erzeugten Sublimat und Silbernitrat einen weifsen, Bleiacetat einen gelbbraunen Nd., welcher eine Merkaptanverb. zu sein schien, und gelang es Vff. in der That, nachdem sie vorher bei Gärungsversuchen mit gekochtem Ochsenfleisch unter den Gasen Methylmerkaptan (K. 5,8° bei 752 mm nach KLASON) nachgewiesen hatten, auch stets dieses Gas bei allen Gärungsverss. des Eiweifses und des Leims durch die verschiedensten Mikroben zu erhalten. Zum Nachweis desselben wurde das Gas in Cyanquecksilberlsg. aufgefangen, wobei aufser Schwefelwasserstoff auch Methylmerkaptan niedergeschlagen wird. Der grünlich gelbe Nd. wird dann mit W. zu einem Brei angerührt, mit Salzsäure angesäuert, gekocht und das entweichende Gas in Bleiacetat aufgefangen, wobei ein gelber krystallinischer Nd. entsteht, der u. Mikr. sich mit dem Bleisalz des Methylmerkaptans (Tafeln und Prismen) identisch erwies und aufserdem auch den richtigen Bleigehalt zeigte. — Zu bemerken ist noch, dafs Methylmerkaptan ziemlich sicher ein konstanter Bestandteil der Dickdarmgase ist, und dafs das von dem Stinktier aus den Analdrüsen ausgesonderte übel riechende Öl möglicherweise aus Methylmerkaptan und dessen Homologen besteht. (MCh. **10**. 526—31. 25/8. [9/5.] Wien. K. Akad. der Wissensch.) WACHTER.

M. Nencki und **N. Sieber**, *Über die Bildung der p-Milchsäure durch Gärung des Zuckers.* Der Mikrococcus acidi paralactici, welcher neben den beweglichen Bacillen bei Reinkulturen von Rauschbrandbacillen gefunden wurde, anärob ist und in Nährgelatine und in glycerinhaltigem Agar in Form von Diplokokken (Durchmesser 0,6 μ) wächst, bringt sterile Milch zur Gerinnung. Er ist pathogen, bewirkt beim Meerschweinchen Phlegmone, bezw. brandige Nekrose und den Tod. Im Gegensatz zu den Rauschbrandbacillen, welche Traubenzucker, der in sterilisierter Rinderbouillon oder in Hefeabkochung gelöst ist, zunächst in die *gewöhnliche Gärungsmilchsäure* verwandeln, aus der dann unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung Buttersäure entsteht, vergärt der Mikrococcus acidi paralactici Zucker, und zwar vollständiger und intensiver unter Bildung von *Fleisch- oder p-Milchsäure*. Letztere Säure ist daher von jetzt ab leicht zu erhalten. Bei Anwendung einer nicht ganz reinen Kultur, welche sowohl den Mikrococcus als auch die Bacillen enthält, war die Zers. des Zuckers eine vollständige, und fanden sich in den Zersetzungsprodd. aufser normalem Butylalkohol und Buttersäure Gärungsmilchsäure und p-Milchsäure, so dafs also jeder der beiden Mikroben die seinem Stoffwechsel eigentümliche Milchsäure gebildet hatte. — Hinsichtlich der Entstehung der p-Milchsäure im Organismus wird nicht in Abrede gestellt, dafs sie namentlich im Muskel zum Teil aus Eiweifsstoffen sich bilden kann; jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Säure im Tierkörper aus Glykogen und anderen Kohlenhydraten gebildet wird. Zu bemerken ist noch, dafs die Beziehungen des Mikrococcus acidi paralactici zum Rauschbrand und seine pathogene Wirkung von Vff. gegenwärtig untersucht werden. (MCh. **10**. 532—40. 25/8. [1/5.] Wien. k. Akad. der Wissensch.) WACHTER.

Physiologische Chemie.

O. Loew und **Th. Bokorny**, *Über das Verhalten von Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlösung.* Da die Silberreduktion, welche von den Vff. für

Pflanzenzellen beschrieben worden ist (**89**. II. 48) sich gröfstenteils in den aus dem Protoplasma oder dem Zellsaft abscheidenden Körnchen abspielt (vgl. **88**. 252; **89**. I. 810), haben Vff. diesen Granulationen gröfsere Aufmerksamkeit zugewendet, namentlich da PFEFFER (**89**. I. 811) durch den gewöhnlich vorkommenden Gerbstoffgehalt jener Körnchen verleitet worden ist, dieselben zuerst für gerbsaures Albumin, dann für Gerbsäure allein zu halten. Um sich von der wahren Natur jener silberabscheidenden Körnchen sichere Kenntnis zu verschaffen, haben Vff. zunächst versucht, den Gerbstoff in verschiedener Weise auszuschliefsen, indem sie aus den bereits gebildeten Granula Gerbstoff auszogen, oder durch Anwendung gerbstofffreier Objekte. Beide Wege haben zu demselben Resultate geführt, nämlich dafs der Gerbstoff für die Granulationen und deren Silberreduktionsvermögen unwesentlich ist. Die Züchtung gerbstofffreier Objekte gelang mit Spirogyren, welche überhaupt eine sehr wechselnde Menge von Gerbstoff enthalten. Nachdem Vff. schon früher beobachtet hatten, dafs in nitrathaltiger Nährlsg. der Gerbstoff abnimmt, glaubten sie, durch Begünstigung der Eiweifsbildung einen starken Verbrauch von Gerbstoff herbeiführen zu können. Folgende Nährlsg. führte ein sehr günstiges Resultat herbei. Zu destilliertem W. wurden je 0,1‰ Kalium- und Natriumnitrat, Bittersalz und Glaubersalz gesetzt. In diese Lsg. wurde eine relativ kleine Menge Spirogyra nitida gebracht, welche mäfsigen Gehalt an Stärkemehl, Fett und Gerbstoff aufwies. Das Gefäfs wurde an einer nicht zu hellen Stelle des Zimmers belassen, um die Assimilationsthätigkeit auf ein geringes Mafs herabzusetzen, und nach 12 Tagen waren die Fäden gesund und völlig frei von Fett und Gerbstoff, arm an Stärkemehl. Dieselben ergaben mit verd. Ammoniak reichlich Körnchenausscheidung, die weder Fett, noch Gerbstoff enthielt, sich aber mit Silberlsg. intensiv schwärzte. Durch 30%ige Essigsäure, sowie längeres Erwärmen auf 70—80° wurde das Reduktionsvermögen zerstört. Die silberreduzierenden Körnchen, sowohl die im Zellsafte als die im Cytoplasma enthalten bei gerbstofffrei gezüchteten Spirogyren absolut nichts anderes als Eiweifsstoffe, und Vff. glauben sich daher berechtigt, dem Albumin der Körnchen das beobachtete enorme Reduktionsvermögen zuzuschreiben und anzunehmen, dafs es infolge chemischer Umlagerung bei Einw. 30%iger Essigsäure zu einem nicht reduzierenden Stoffe werde. (BotC. 1889. Nr. 39. Sep. 1—4.) SACHSSE.

J. R. Green, *Über die Keimung der Knollen von Helianthus tuberosus*. In den austreibenden Knollen ist ein durch Glycerin ausziehbares Ferment, welches Inulin in Zucker verwandelt. Nach dem Kochen des Glycerinextraktes unterbleibt diese Umwandlung. In den ruhenden Knollen ist kein Ferment enthalten, man kann es aber in denselben hervorrufen, wenn sie 24 Stunden lang auf 35° erwärmt werden. Das neue Inulinferment wirkt in neutraler oder besser in ganz schwach saurer Lsg. Durch Berührung mit Alkalien oder stärkeren Säuren wird es zerstört. Es ist nicht identisch mit Diastase, u. andererseits wirkt Speichelferment nicht auf Inulin. Unter dem Einflusse des Helianthusfermentes entsteht aus Inulin ein nicht krystallisierender, schwächer als Lävulose und Dextrose reduzierender Zucker und ein intermediäres Prod., welches in k. W. leichter löslich ist als Inulin, leichter dialysiert und fünfeckige, rhomboide oder längliche plattenförmige Krystalle oder zu Rosetten geordnete Nadeln bildet. Während Inulin schon in 65%igem A. unl. ist, ist dies bei dem intermediären Prod. erst in 82%igem A. der Fall. Schnitte, welche Inulin enthalten, werden, wenn man sie in eine alkoh. Orcinlsg. legt und dann in starker HCl erwärmt, tief orangerot; wenn Sphärokrystalle des Inulins im Schnitt vorhanden waren, so l. sich diese, und der von ihnen eingenommene Raum wird orangerot. Käufliches Inulin giebt die Rk. ebenfalls, und zwar auch in Lsg. Wenn man statt Orcin Phloroglucin anwendet, so erhält man eine mehr braune Farbe. (Annals of Botany **1**. 223; BotZtg. 1889. 620. 20/9.) SACHSSE.

J. Wiesner und **H. Molisch**, *Über den Durchgang der Gase durch die Pflanzen*.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die vegetabilische Zellhaut, das Protoplasma und der wss. Zellinhalt lassen unter Druck stehende Gase nicht filtrieren. Von Zelle zu Zelle erfolgt die Gasbewegung in der Pflanze nur auf dem Wege der Diffusion. Jede Zellhaut läfst ein Gas um so rascher diffundieren, je reichlicher sie mit W. imbibiert ist. Die gröfsten Diffusionsgeschwindigkeiten ergeben sich, wenn Membranen der submersen Wasserpflanzen als dialytische Diaphragmen fungieren. Die unverholzte und unverkorkte Zellhaut läfst Gase im trockenen Zustande nicht in nachweislicher Menge diffundieren. Hingegen ist die verkorkte u. verholzte Zellenmembran befähigt, auch im lufttrockenen Zustande Gase auf dialytischem Wege durchzulassen. Durch die vegetabilische Membran diffundiert CO_2 rascher als H, O und N. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist von dem Absorptionskoeffizienten und der Dichte des Gases abhängig. Die CO_2 diffundiert aus Pflanzenzellen rascher in die Luft als in W. Ein gleiches ist zweifellos auch für alle übrigen Gase anzunehmen. Die Periderme sind hygroskopischer und imbibitionsfähiger als bisher angenommen. Sie nehmen 7,2 (Birke) bis 36,3% (Spiraea opulifolia) gasförmiges und 13,8 (Birke) bis 140% (Sp. opulifolia) Imbibitionswasser auf. Gewöhnlicher lentizellenfreier Kork nimmt 8,61% hygroskopisches und bis 29,5% flüssiges W. durch Imbibition auf. (PP. **22**. 681. 22/9.) SACHSSE.

E. Detlefsen, *Die Lichtabsorption in assimilierenden Blättern.* Aus den Unterss. PFEFFER's ging hervor, dafs die für die Assimilation wirksamsten Strahlen nicht in erheblicher Quantität absorbiert werden. Die Möglichkeit, dafs die von Chlorophyllfarbstoffen absorbierten Strahlen im Rot zwischen B u. C Absorption bewirkten, erhielt somit keine experimentelle Bestätigung. Es waren jedoch gegen PFEFFER's Folgerungen einige Einwände erhoben worden, und es ist deshalb von Wichtigkeit, dafs Vf. auf einem ganz anderen Wege aus PFEFFER's Verss. die relative Assimilationsenergie berechnete und Zahlen erhielt, welche von denen PFEFFER's nur wenig abweichen. Die Thatsache, dafs die besonders wirksamen gelben Strahlen von grünen Blättern wenig absorbiert werden, war durch spektroskopische Unters. von Blättern festgestellt, die aber während dieser Beobachtung nicht assimilatorisch thätig sein konnten. Aus diesem Grunde ist die Frage berechtigt, ob in einem nicht assimilierenden Blatte die Lichtabsorption dieselbe ist, wie in einem assimilierenden. Die Messungen haben ergeben, dafs die Menge des von einem assimilierenden Blatte absorbierten Lichtes gröfser ist, als bei einem unthätigen Blatte. Der Unterschied ist nicht sehr grofs, kann dies aber auch nicht sein, weil, wie Vf. schon früher gezeigt hat, nur ein kleiner Teil der Gesamtenergie des Sonnenlichtes bei der Assimilation verbraucht wird. Die Gesamtenergie = 700—900 Wärmeeinheiten gesetzt, verbraucht 1 qm Blattfläche nur 6,5 Wärmeeinheiten in einer Stunde zur Bildung von 1,5 g Stärke, also ca. 0,8% der Gesamtenergie. Die Verss. ergaben in Übereinstimmung mit diesem theoretisch abgeleiteten Resultat, dafs gesunde Blätter, in CO_2-reicher Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt, durchschnittlich etwa 1% des Sonnenlichtes mehr absorbieren, als dieselben Blätter einige Momente vorher in CO_2-freier Luft absorbierten. (Arbeiten des Bot. Instituts in Würzburg. **3**; BotZtg. 1889. 611—12. 13/9.) SACHSSE.

O. Loew, *Eiweifsumsatz in den Pflanzen.* Unter den stickstoffhaltigen, bei der Keimung auftretenden Prodd. spielt bekanntlich das Asparagin die Hauptrolle, und es ist daher die Frage, wie die Asparaginbildung aus Eiweifs am einfachsten zu erklären sei, öfter aufgeworfen worden. Die eine Annahme war, dafs die Spaltung der Proteïnstoffe ebenso verlaufe, wie durch HCl oder Trypsin (wobei nur 1—3% Asparaginsäure entstehen), und dafs das Asparagin sich deshalb anhäufe, weil die anderen Amidosäuren rascher wieder zu Eiweifs regeneriert werden. Somit müfste das neben dem Asparagin als Hauptprod. auftretende Leucin eine bessere Eiweifsquelle abgeben als Asparagin, was aber aus mehreren Gründen nicht wahrscheinlich ist. Wir wissen, dafs Ggw. von Kohlehydraten die Eiweifsbildung befördert; nun ist aber Leucin schon relativ weit N-ärmer als Eiweifs, wie könnte dann noch ein

N-armer Körper, wie Zucker, hier günstig wirken. Andererseits hat sich das Asparagin für höhere und niedere Pflanzen als vorzügliches Nährmittel erwiesen. Vielmehr Wahrscheinlichkeit hat deshalb die andere Anschauung, dafs neben der Spaltung von Eiweifs durch ein trypsinartiges Ferment eine andersartige Zers. durch das lebende Protoplasma der älteren Embryozellen statthabe, wobei das Asparagin als Hauptprod. entsteht. Vf. hat nun vor mehreren Jahren bereits die Hypothese aufgestellt, dafs der Aldehyd der Asparaginsäure durch Kondensation und gleichzeitigen Eintritt von H zum Eiweifs führen könne, wie umgekehrt letzteres wieder zum Aldehyd oder einem Abkömmling desselben unter Aufnahme von O umgebildet werden könne. In der That hat nun PALLADIN kürzlich (**89**. I. 811) gefunden, dafs das Asparagin ein Oxydationsprod. ist u. seine Bildung daher im O-freien Raume aufhört. Wohl aber geht die längst bekannte Spaltung der Eiweifsstoffe durch ein trypsinartiges Ferment auch dann noch fort, wobei als Hauptprod. Leucin auftritt. Jene Massenproduktion von Asparagin beruht also auf direkter Protoplasmathätigkeit unter partieller Oxydation des (zirkulierenden) Eiweifses. (Sep. 48—51.) SACHSSE.

Oscar Loew, *Chemische Bewegung.* Alle Atome eines Elements oder einer Verb. befinden sich in Bewegung. Wird durch den Einfluſs der Affinität dieser Bewegungszustand gesteigert, so hat man eine chemische Bewegung. Von derselben werden nur die labil gelagerten Atome betroffen, während Wärmezufuhr die Bewegungen sämtlicher Atome in einem Molekül steigert. Zwischen Wärmebewegung und chem. Bewegung giebt es innige Beziehungen. Wir wissen, dafs Wärmezufuhr viele org. Körper zers. Es giebt aber auch Fälle, bei welchen die Wärmeschwingungen so modifiziert werden, dafs sie bei Übertragung auf leicht veränderliche Stoffe diese schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Zerfalle bringen (katalytische Prozesse). Andererseits giebt es solche chemische Prozesse, welche durch chemische Schwingungen labiler organischer Verbb. herbeigeführt werden; auch diese rechnet man zu den katalytischen (Fermentwirkung). Von den echten katalytischen Wirkungen sind die scheinbaren (bei welchen der einwirkende Körper vorübergehend eine Änderung erfährt), und von den wahren Atomumlagerungen (z. B. Ammoniumcyanat in Harnstoff) die scheinbaren zu unterscheiden. Vf. erörtert den Begriff der labilen Atomgruppe an dem Beispiel der Aldehydgruppe und erinnert daran, dafs er schon früher (die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma 1882) versucht habe, diese labilen Zustände unter allgemeinerem Gesichtspunkt aufzufassen. Mit der Lehre von den labilen Körpern stimmt nun das chemische Verhalten des Eiweifsstoffs der lebenden Zellen vorzüglich überein, der daher ein äufserst labiler Körper sein mufs. Der Eiweifsstoff der lebenden Zelle mufs eine ganz andere Konstitution haben, als jener der abgestorbenen. (Biol. **9**. Sep. 1—10. 15/10.) SACHSSE.

Adam Prazmowski, *Das Wesen und die biologische Bedeutung der Wurzelknöllchen der Erbse.* Nachdem Vf. bereits früher (**89**. I. 691) gezeigt hat, dafs die Knöllchen anormale Gebilde sind, welche durch Einwanderung von Bakterien aus dem Boden in die Wurzelhaare und die Epidermiszellen der Wurzeln entstehen, beschreibt er jetzt den Vorgang dieser Einwanderung und die Umbildung des Gewebes zu Knöllchen in allen Einzelheiten. Weitere Verss. über den Einfluſs der Knöllchen auf die Ernährung und Entwickelung der Pflanze haben ergeben, dafs diese selbst in dem Falle gefördert wird, wenn der Pflanze sonst alle Nährstoffe zur Verfügung stehen. Aber auch Pflanzen, welche in einem vollständig N-freien Boden sich entwickeln und mit Knöllchen besetzt sind, entwickeln sich normal und ergeben einen ziemlich ansehnlichen N-Gewinn. Welcher Anteil bei dieser N-Aufnahme den Knöllchenbakterien, und welcher der Pflanze selbst zukommt, läfst sich zur Zeit noch nicht entscheiden, dagegen kann Vf. genauere Angaben über die Ausnutzung der Bakterien durch die Pflanze machen. Kultiviert man Bakterien aus den Knöllchen in künstlichen Nährmedien, so vermehren sie sich einfach durch Spaltung und behalten dabei ihre ur-

sprüngliche Stäbchenform und ihre Beweglichkeit. In den Knöllchen werden dieselben aber bald in Gestalt verändert, indem sie sich gabelig verzweigen und so zu Bakteroiden werden. Schliefslich lösen sich die letzteren auf u. werden von der Pflanze zum gröfsten Teile resorbiert. Wann dieser Prozefs beginnt, und mit welcher Energie er verläuft, hängt in erster Linie von der Menge der N-Verbb. im Boden ab. In einem an N reichen Boden geht die Entwickelung der Knöllchen bis zur Reife der Pflanze weiter, u. ihre Entleerung wird erst gegen deren Lebensende hin etwas beschleunigt. Unter entgegengesetzten Lebensverhältnissen bei Mangel an N-Nahrung beginnt die Entleerung frühzeitig und geht im raschen Tempo vor sich, wodurch die sich entleerenden Knöllchen in der Entwickelung zurückbleiben. Indes ist die Entleerung in keinem Falle vollständig, und die zurückbleibenden lebensfähigen Bakterien gelangen nach dem Tode der Pflanze wieder in den Boden zurück. Auch in der Vegetationsperiode der Pflanze findet ein fortwährender Übergang der Bakterien aus den Knöllchen in den Boden statt, da die Knöllchen durch zahlreiche tierische Feinde beschädigt werden, und somit Verbindungswege aus dem Inneren nach aufsen entstehen. Man hat es also in den Wurzelknöllchen mit symbiontischen Bildungen zu thun, welche für beide Teile von Nutzen sind, für die Pflanze namentlich dadurch, dafs sie sich unter Vermittelung derselben mit einem für ihren Lebensprozefs wichtigen Nährstoffe, dem Stickstoff, versorgen kann. (Bulletins der k. k. Akad. der Wissensch. zu Krakau. Sep. 1—11.) SACHSSE.

Sophie Handler, *Über die Reduktion des Hämoglobins im Herzen.* Wenn ein überlebendes Froschherz, nach C. LUDWIG's Methode mit Blut gefüllt, pulsierend oftmals die Quecksilbersäule im Manometer gehoben hat, sieht man das Blut dunkel werden, lange bevor das Herz seine Thätigkeit einstellt. Das Blut wird venös, sein Gasgehalt ändert sich in zweifacher Weise, einmal, indem O vom Hämoglobin abgespalten wird, sodann, indem CO_2 gebildet wird. Es lag nun die Frage nahe, ob der Gaswechsel proportional der Arbeit des Herzens wachse, und zwar, ob O-Verbrauch und CO_2-Bild. sich ergänzten. Es schien am natürlichsten, anzunehmen, dafs die Leistung des Herzens proportional seinem O-Gehalte wachse. Diese Annahme hat MC GUIRE geprüft. Derselbe fand, dafs entgastes Serum und Blut kräftige Pulsationen unterhielten, auch CO beeinträchtigte die erholende Eigenschaft des Blutes nicht. Ebenso wie diese Resultate stehen auch die anderer Forscher mit der gemachten Annahme im Widerspruche. Die auffallendste Erscheinung an zirkulierendem Blute, die eingangs erwähnte Farbenveränderung, wird nicht blofs durch Thätigkeit der durchströmten Organe bewirkt. Das Blut verbraucht auch, sich selbst überlassen, seinen Sauerstoff.

Der Hauptaufgabe, den Einfluſs des Herzens auf den Gaswechsel im Blute zu untersuchen, hat YEO vorgearbeitet. Dennoch schien der Vf. eine fernere Unters. lohnend, namentlich weil der Genannte im Widerspruche mit den oben erwähnten Unterss. von MCGUIRE u. a. gefunden hat, dafs der Verbrauch des O im thätigen Herzen, wesentlich durch dessen Arbeit, bedingt werde, und dafs das Herz ohne freien O nicht vollkommen zu fungieren vermöge. Vf. schildert nun zunächst eine von KRONECKER verbesserte Vorrichtung zur Spektralanalyse des Blutes im Froschherzen oder Herzen von Landschildkröten, welche beide benutzt und mit Kalbs- oder Kaninchenblut durchspült wurden, und bespricht verschiedene Nebenumstände, welche auf die Geschwindigkeit der Autoreduktion von Einfluſs sind. Beide Blutsorten werden in Schildkrötenherzen schneller reduziert, als in Froschherzen. Die reduzierende Wirkung zeigt ferner eine groſse Abhängigkeit von der Ermüdung des Herzens, von der Frequenz der treffenden Reize, von dem Alter des füllenden Blutes, einigen nicht kontrollierbaren Eigentümlichkeiten des Blutes und von der Temperatur. Das Reduktionsvermögen kann ferner modifiziert werden durch längeres Auswaschen des Herzens mit indifferenten Lagg. oder Nährflüssigkeiten, worüber Fräul.

Finn später berichten wird. Die wichtigste Frage, wie weit die Thätigkeit des Herzens sein Reduktionsvermögen beeinflufst, läfst sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von Yeo dahin beantworten, dafs mit der Pulsfrequenz die Reduktionsgeschwindigkeit wächst, indes bedingt lediglich die Thätigkeit, nicht der Reiz, welcher jene verursacht, die Geschwindigkeit der Reduktion.

In bezug auf den Kernpunkt der Arbeit, ob von der Gröfse der Arbeit, welche der Herzventrikel bei seiner Kontraktion leistet, der Sauerstoffkonsum abhängt, stellte sich heraus, dafs das Blut unabhängig von der Arbeit des Herzens reduziert wird. Wie verhält sich nun aber dieses Resultat zu dem obigen, dafs, je schneller die Pulsfolge, desto schneller auch die Reduktion sei? Die Verhältnisse stimmen vollkommen mit denjenigen überein, welche Kronecker bei den ermüdenden Skelettmuskeln gefunden hat. Die Geschwindigkeit der Ermüdung ist abhängig von der Frequenz der Zuckungen, unabhängig von der Gröfse der Last, welche der Muskel hebt. Nur die Anzahl der Reize, nicht die Leistungen bedingen den Umsatz, wie bei genauerer Überlegung auch natürlich scheint. Sogar bei dem Tetanus bleiben diese Verhältnisse. Gotsch hat beim tetanisierten Skelettmuskel nachgewiesen, dafs seine Ermüdung mit der Reizfrequenz zunimmt, auch wenn der Tetanus schon ganz konstant geworden ist. Dem analog hat die Vf. gefunden, dafs das tetanisierte Herz sein Blut viel schneller reduziert, als das pulsierende, obwohl ersteres nach Kronecker und Stirling niemals summierte Zusammenziehungen vollbringt, sondern entweder auf der Höhe einfacher Systole keine Schwingungen macht, oder in ein Delirium verfällt, welches nahezu der Distole entgegen führt.

Die Verss. der Vff. zeigen unzweifelhaft, dafs die Zehrung des freien O in keinem Zusammenhange mit der Leistung des Herzens steht. (ZB. **26**. [8.] 233—56.) Sachsse.

Wilhelm Prausnitz, *Die Ausnutzung der Bohnen im Darmkanale des Menschen.* Die Bohnen wurden zunächst in W. eingequellt, dann unter Zusatz von Salz mit diesem bis zum Weichwerden gekocht, darauf aus Mehl und Butterschmalz eine Einbrenne gemacht, diese mit der über den Bohnen stehenden Fl. verd. und alles, wohl gemischt, nochmals gekocht. Aufserdem wurde täglich ein Liter Bier getrunken. Als Versuchsperson diente ein kräftiger Arbeiter, der bereits bei den Rubner'schen Versuchen über die Ausnutzung von Erbsen gedient hatte. Der leichteren Übersicht wegen hat Vf. die Ausnutzungswerte von Bohnen, Erbsen, sowie der verbreitetsten animalischen und vegetabilischen Nahrungsmittel zusammengestellt:

Prozentverlust durch den Kot.

Bei Genufs von	Trockensubst.	Organ. Subst.	Stickstoff	Asche
Reis	4,1	3,71	20,4	15,0
Weifsbrot	4,45	4,25	22,2	21,35
Fleisch	5,15	4,45	2,65	18,1
Eier	5,2	4,67	2,6	18,1
Milch	8,96	6,95	11,18	37,08
Kartoffeln	9,4	9,26	32,2	15,83
Erbsen 835,6 g Trockensubst.	14,51	13,66	27,82	35,82
Erbsen 521,1 g „	6,1	8,23	17,5	32,5
Schwarzbrot	15,0	14,01	32,0	36,0
Bohnen	18,32	17,57	30,25	28,3

Die Bohnen werden demnach in ihrer Trockensubstanz und in der organischen Substanz am schlechtesten unter allen den angegebenen Nahrungsmitteln im Darmkanale verwertet. Die Erbsen werden, wenigstens wenn sie pro Tag in nicht zu grofser Quantität zugeführt werden, besser ausgenutzt; aber man mufs bedenken, dafs dieselben in zerkleinertem Zustande in Breiform gegeben wurden, während di

Bohnen wie auch die Linsen zum gröfsten Teile unzerquetscht verschluckt werden. Dafs die Menge des Nahrungsmittels, sowie die Art seiner Zubereitung von ganz wesentlichem Einflusse auf die Ausnutzung ist, geht schon aus den Verss. mit Kartoffeln hervor. Bei Darreichung von 3078 g Kartoffeln im gesottenen Zustande mit Salz oder Butter, oder als Salat mit Essig und Öl, oder in Form von Schnitzen oder geröstet gegessen, wurden 9,4% Trockensubstanz und 32,2% des Stickstoffes mit dem Kote wieder entleert, während von 1700 g Kartoffeln, in Breiform verzehrt, nur 4,6% der Trockensubstanz und 19,5% des Stickstoffes der Nahrung im Darme nicht ausgenutzt wurden.

Man ersieht aus dem obigen Bohnenversuche, dafs die Leguminosen im allgemeinen nicht gut im Darmkanale verwertet werden, und dafs es nicht günstig ist, zu viel von denselben zu verzehren. Sie sollen nur als Eiweifsträger dienen, um bei Aufnahme eiweifsarmer Nahrungsmittel das noch fehlende Eiweifs zu ersetzen. (ZB. **26**. [8.] 227—32.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Sidney Martin, *Proteïngifte, mit besonderer Beziehung auf Jequirity (Abrus precatorius).* Die Samen von Abrus precatorius enthalten eine Substanz, die in den wss. Auszug der Samen übergeht und eine Reizung und Entzündung der Konjunktiva hervorruft. Die toxische Wirkung des Jequirity ist an ein Globulin und an eine Albumose gebunden. Beide Proteïne haben fast dieselbe Wirkung, nämlich lokales Ödem, Ekchymose an der Injektionsstelle und in den serösen Membranen u. Gastroenteritis. Ein Allgemeinsymptom ist Schlafsucht, die in Koma endigt. Sowohl das Globulin, als die Albumose erniedrigen die Temperatur; das Globulin bewirkt Beschleunigung des Atmens, während die Albumose diese Wirkung nicht in gleichem Grade hat. Die Wirksamkeit des Globulins wird bei Erwärmung auf 75—80°, die der Albumose bei 85° zerstört; Temperaturen von 50° an schwächen die Wirk. Mit dem Schlangengifte besteht die Übereinstimmung, dafs auch dieses ein Globulin und eine Albumose enthält, dafs die Wärme auch die Wirksamkeit des Schlangengiftes, wiewohl in geringerem Grade vermindert, und dafs lokale Ekchymose, Entzündung und Erniedrigung der Körpertemperatur auch durch Schlangengift bewirkt werden; es besteht aber der Unterschied, dafs Schlangengift örtliche Lähmung und allgemeine Krämpfe hervorruft, während das Gift von Abrus diese Wirkung nicht hat. Ob ein Ferment an die Eiweifskörper gebunden ist, welchem die Giftwirkung zukommt, konnte nicht festgestellt werden. Das Gift hat weder eine eiweifs-, noch stärkelösende Wirkung. Mikroben sind nicht die Ursache der Giftwirkungen, da Vf. an Injektionsstellen keine Bakterien fand. Da zur Reindarst. der beiden Eiweifskörper eine sehr lang dauernde Dialyse in fliefsendem W. und Behandlung mit A. stattfand, ohne dafs dadurch die Giftwirkung der Körper eine Einbufse erlitten hätte, so mufs die Ggw. eines krystallinischen Körpers, der den Proteïden beigemengt und das wirksame Prinzip wäre, als ausgeschlossen gelten. (PTr. [3.] **1002**. 197—200. Brm. 27/7.) BODLÄNDER.

E. Hess, F. Schaffer und **St. Bondzynski**, *Über die Einwirkung der innerlich verabreichten Medikamente, Amara und Aromatica auf die Milch.* Vff. suchten zu erfahren, ob die im sogen. Milchtranke enthaltenen Medikamente in ihren Maximaldosen angewendet, einen Einfluſs auf die Zus. der Milch haben. Verwendet wurden Fenchel, Kalmuswurzel, Kümmel, Anis, Wachholderbeeren und Enzianwurzel; es zeigte sich, dafs der Einfluſs derselben auf die Milch weder qualitativ noch quantitativ ein wesentlicher sei; nur der Fenchel war in der Milch nachweisbar. (LSchw. **2**. 56; VNa. **4**. 4.) PROSKAUER.

Behring, *Beitrag zur Ätiologie des Milzbrandes* (V.). Die geringsten Mengen von Goldkaliumcyanid genügen, um in eiweifsfreien Nährsubstraten die Entwickelung von Milzbrandbacillen zu hemmen, in Bouillon sowohl, wie in Gelatine und Agar. In fast millionenfacher Verd. ist der entwickelungshemmende Einfluſs noch bemerkbar. Aber schon dann wird der Wert geringer, wenn die Bouillon bei alk. Rk. gekocht u. filtriert wird, wobei etwas Eiweifs in Lsg. geht, oder wenn ganz frisches Fleisch verarbeitet wird, wobei gleichfalls Eiweifs gel. bleibt. Im Blutserum ist der Einfluſs der Goldverb. auf das Milzbrandwachstum erst bei 1 : 20000 bis 30000 zu bemerken. Je dünner das Blutserum, desto erheblicher ist die Wirkung des Goldcyankaliums; ein Blutserum mit 8 Tln. W. verd., läſst schon bei 1 : 150000 Goldzusatz Entwickelungshemmung erkennen. Es sind die Globuline des Blutserums, welche zur Folge haben, daſs in demselben die entwickelungshemmende Wirkung des Goldcyankaliums eine geringere ist, als in eiweifsfreien Nährsubstraten. Im Anschluſs an diese Verss. wird der entwickelungshemmende Wert noch anderer Metallcyanide gegenüber Milzbrand festgestellt und Bemerkungen über eine Methode der Bestimmung des antiseptischen Wertes chemischer Präparate geknüpft. Danach entspricht der antiseptischen Wirkung eines Mittels ein fast gesetzmäſsiges Verhältnis der Giftwirkung; dieses Verhältnis, „die relative Giftigkeit", stellt sich im Durchschnitt so, daſs die bewährtesten Antiseptica ca. sechsmal giftiger sind für den Tierkörper, als für Milzbrand im Blutserum. Die relative Giftigkeit von Carbolsäure, $HgCl_2$, JCl_3, Creolin etc. ist = 6. Vf. beschreibt die Methode der Feststellung der relativen Giftigkeit. Die Doppelcyanverbb. K_2HgCy_4, $K_2PtCy_4 + 3H_2O$, $K_2PdCy_4 + 3$, bezw. $1H_2O$, $K_4OsCy_6 + 3H_2O$, werden gleich der des Goldes sehr leicht bei subkutaner Injektion resorbiert, geben in eiweifshaltigen Fll. keine Ndd. und besitzen sehr hohe entwickelungshemmende Kraft. Während das K_4FeCy_6 und $K_6Fe_2Cy_{12}$ in 0,5 %iger Blutserumlsg. das Milzbrandwachstum noch nicht aufheben, fangen die Doppelcyanide des Pt, Ir, Os bei mehr als 1 ‰ an, entwickelungshemmend zu wirken, und diejenigen von Au, Ag und Hg sind so stark entwickelungshemmend, daſs 1 g derselben zu 20—50 kg Blutserum zugesetzt dieses zum Nährboden ganz ungeeignet machen. In der Mitte stehen Cu, Pd und Zn. (ZH. **6**. 467—86. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Th. Weyl, *Über Safraninvergiftung*. Die Gelegenheit, die Giftigkeit des Safranins zu prüfen, bot ein Fall, bei welchem ein Hautausschlag auf das Tragen einer rot gefärbten Trikottaille zurückgeführt werden muſste. Der Stoff war frei von Arsen, seine Asche enthielt keine giftigen Metalle, und war ersterer auch frei von pathogenen Bakterien gefunden worden. Der Farbstoff des Futters der Trikotaille konnte durch sein chemisches Verhalten als Safranin erkannt werden. Verf. hat nunmehr mit verschiedenen Safraninsorten des Handels Tierverss. angestellt. Bei Safraninfütterung erschien der Farbstoff unverändert im Harn; ein Hund starb nach subkutaner Darreichung von 1,5 g Safraninchlorhydrat (= 0,25 g pro 1 kg Körpergewicht), ein zweiter infolge einer einzigen Dosis von 0,112 g pro kg, ein dritter nach einer Dosis von 0,1 g pro kg (in allen Fällen subkutan beigebracht), u. ein vierter Hund erhielt 0,175 g salzsaures Safranin in 3 Dosen im Verlaufe dreier Tage, also pro kg 0,065 g; diese Dosis war tödlich. Das Safraninchlorhydrat in einer Dosis von 0,05 g pro kg Körpergewicht Hunden unter die Haut gespritzt, wirkt also tödlich. Es ist aber noch fraglich, ob die Hauterkrankung, von welcher die Trägerin der Taille, welche mit Safranin gefärbtes Futter enthielt, befallen war, in der That als Safraninvergiftung betrachtet werden darf. (ZH. **7**. 35—43. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Behring, *Beiträge zur Ätiologie des Milzbrandes*. In dieser (VI.) Abhdlg. beschreibt Vf. den asporogenen Zustand des Milzbrandbacillus. Die Sporenbildung betrachtet derselbe als ein Zwischenstadium in der normal vor sich gehenden Entwickelung des Milzbrandes, und zwar sowohl des virulenten, wie des abgeschwächten. Wo die Sporenbildung mangelhaft ist oder fehlt, darf man annehmen, daſs wachstumsschädigende

Momente noch einwirken oder vorher eingewirkt haben. Fast alles Nährmaterial, welches aufserhalb des Tierkörpers in der Natur dem Milzbrand zur Verfügung steht, ist schon infolge seiner Rk. nicht blofs der Sporenbildung, sondern auch dem Wachstum überhaupt nicht förderlich. Heuinfus reagiert ziemlich stark sauer, und nur einige feine und schmalblätterige Gräser geben ohne weiteres geeignete Nährböden. Aber auch die gröberen Grassorten und Kräuter lieferten mehrfach gute Nährlsgg., wenn sie vor der Behandlung mit W. mit einer geringen Menge von Schlämmkreide vermengt wurden, um die freien Säuren zu binden. Durch diese Beobachtung, welche in der begünstigenden Wirkung der Kalkpräparate für die Sporenbildung im Blutserum eine Bestätigung und Erweiterung erfährt, erklärt sich auch die Thatsache, dafs sehr häufig kalkhaltiger Untergrund in genauer bekannten Milzbrandlokalitäten gefunden worden ist.

Mit Lackmus gefärbte Nähr-(Agar-)Böden, und ebenso mit anderen Farbstoffen versetztes Nährmaterial, können als Indikatoren für chemische Veränderungen durch Bakterienwachstum dienen. Zu einem Liter mit Kochsalz und Pepton versetzten Fleischinfuses werden 15 ccm Normalnatronlauge und 17,5 g Agar zugefügt, 12 Stunden gekocht, nach dem Absetzen vom Bodensatz abgehoben, wieder gekocht, filtriert und nunmehr mit 40 ccm einer sehr empfindlichen und stark konz. Lackmustinktur versetzt. Unter gleichen Wachstumsbedingungen führen ganz abgeschwächter und Mäusemilzbrand (I. Vaccin) schnellere und energischere auf Reduktionswirkung beruhende Entfärbung des Nährbodens, als virulenter Milzbrand herbei, vorausgesetzt, dafs die Vermehrungsgeschwindigkeit der abgeschwächten Milzbrandsorten nicht erheblich geringer ist, als diejenige der zum Vergleich herangezogenen virulenten. Kulturen von ganz abgeschwächtem Milzbrand auf verd. Blutserum, die Lackmus entfärben, geben sowohl von vornherein, als nach der Sterilisierung die Biuretrk., und reduzieren ammoniakalische Silberlsg. Man kann daher die Lackmusentfärbung zur Unterscheidung der Virulenzstufen des Milzbrandes benutzen. Solche mit Lackmus gefärbte Nährböden erwiesen sich ferner noch als vorzüglich für Anaeroben (Bacillen des malignen Ödems, Tetanus und Rauschbrand) und entfärbten besonders die beiden erstgenannten Bakterienarten den Farbstoff in kurzer Zeit. Ferner erfolgt die Entfärbung schnell durch Typhus u. Cholera; Erysipel u. Mäuseptikaemiebacillen entfärben von unten her, während Milzbrand von oben her entfärbt. Diese Thatsachen erklären auch die Entfärbung der in geschlossenen Flaschen aufbewahrten Lackmustinkturen. Da die Farbe beim Schütteln mit Luft sich wieder einstellt und durch Schliefsen der Flaschen mit einem Wattepfropf sich erhält, so ist als Ursache der Entfärbung eine Reduktion durch anaerobe Bakterien anzunehmen. (ZH. 7. 171—85. Berlin. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

C. Hiepe, *Eine neue Verwendung des Wasserstoffsuperoxydes in der Analyse.* Metalllegierungen, welche Zinn, Antimon, Kupfer, Blei etc. enthalten, werden bekanntlich behufs Analyse mit Soda und Schwefel geschmolzen, um dann schliefslich die sauren Sulfide durch Ansäuern wieder auszufällen. Dieselben fallen hierbei, stark durch Schwefel verunreinigt, und lassen sich aus diesem Grunde nur schwierig weiter behandeln. Um diesen Übelstand zu beseitigen, setzt Vf. der Lsg. der Schmelze noch eine Quantität Natronlauge zu, erhitzt zum Sieden und fügt reines Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Mengen bei, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Es ist dann gerade aller Polysulfidschwefel zu Natriumsulfat oxydiert. Man erhält nunmehr beim Ansäuern einen von beigemischtem Schwefel fast ganz freien, flockigen Sulfidniederschlag, der sich leicht auswaschen und weiter verarbeiten läfst. Ein gröfserer Zusatz von H_2O_2 ist zu vermeiden, da hierdurch vielleicht Metallsulfid oxydiert werden

könnte. In jedem Falle ist es zweckmäßig, vor dem Ansäuern etwas H_2S einzuleiten oder Natriumsulfid zuzusetzen. Es ist absolut nötig, daß man sich von der Reinheit des Superoxydes vorher überzeugt. (ChZ. **13**. 1303. 2/10.) SACHSSE.

Rudolf Hefelmann und **Kurt Barth**, *Kritische Bemerkungen zur Sauerstoffbestimmung im Wasser nach Max Müller* (**89**. II. 699). Vff. sind auf Grund zahlreicher qualitativer Verss. mit guten und schlechten natürlichen Wässern zu der Überzeugung gelangt, daß diese Methode nur bei sehr reinen, d. h. von organischen Substanzen ganz oder fast freien Wässern brauchbare Resultate liefert, daß dieselbe jedoch ihren Dienst gänzlich versagt, wenn an organischen Substanzen reiche Wässer vorliegen. Schlechte Brunnenwässer entfärbten pro 1 l 10—30 ccm $\frac{n}{100}$-Jodlsg. oft völlig, während bei reinen Trinkwässern schon zwei bis drei Tropfen $\frac{n}{100}$-Jodlösung bleibende Blaufärbung hervorriefen. Der Nachweis von Nitrit im W. ist bei Ggw. von viel organischer Substanz direkt unmöglich und gelingt nur sicher, wenn man das mit Schwefelsäure angesäuerte W. in eine Vorlage mit Natronlauge destilliert, die mit übergegangenen flüchtigen, organischen Substanzen durch halbstündiges Kochen des Destillates vertreibt, das Destillat darauf mit Essigsäure oder verd. Schwefelsäure übersättigt und nach dem Abkühlen auf Jodkaliumkleister reagieren läßt. Auch Cl wird wie das Jod von den organischen Substanzen des Wassers absorbiert. Bringt man sehr geringe Mengen angesäuerte Chlorkalklsg. zu einem an organischen Substanzen reichen W. und fügt Jodkaliumkleister zu, so tritt keine Blaufärbung ein, weil das Cl durch die organischen Substanzen absorbiert worden ist. (ChZ. **13**. 1337. 9/10.) SACHSSE.

Allen Hazen, *Über die Bestimmung des Chlors im Wasser*. Bei Titrierung des Chlors im W. mit Silbernitrat unter Benutzung von Kaliumchromat als Indikator muß immer ein gewisser Überschuß von Silberlsg. angewandt werden, um die Endreaktion zu erhalten. Der Überschuß muß um so größer sein, je weniger Chromat zugesetzt ist. Vf. empfiehlt einen Zusatz von 0,06 g; nimmt man mehr Chromat, so wird der Vorteil der größeren Menge durch die stärkere Färbung der Lsg. aufgehoben. Auch das Volum der titrierten Lsg. ist von Einfluß; der verlangte Überschuß von Silber ist um so größer, je größer das Volum ist. Bei einem Zusatze von 0,06 g Kaliumchromat und einer Flüssigkeitsmenge von nicht mehr als 60 ccm ist der Überschuß an Silberlsg. in ccm $= 0{,}003\,v + 0{,}02$, wo v das Volum der Fl. nach beendigter Titration bedeutet; diese Menge muß von der verbrauchten in Abzug gebracht werden. Die Menge des Chlorsilbers beeinflußt die Rk. so sehr, daß man immer 1% mehr braucht, als der Theorie entspricht. Man löst, wenn man vom Silbernitrat ausgeht, am besten 1% mehr davon auf, als berechnet war, oder man stellt auf gewogene Mengen Cl Na ein, wobei die Korrektur für das Chlorsilber natürlich wegfällt. Wenn das W. zu wenig Chlor enthält, so daß man dasselbe einengen muß, so darf man das nur nach Zusatz von Natriumcarbonat thun; 0,02 g Na_2CO_3 genügen meist, einen Verlust an Chlor zu verhindern, und stören bei der Titrierung nicht. Hat man mehr zugefügt, so hebt man den schädlichen Einfluß durch Zusatz von Calciumnitrat auf, welches auch im Überschusse nicht stört. (AmCh. **11**. 409—14. Massachusetts.) BODLÄNDER.

Robert B. Warder, *Dynamische Theorie der Bestimmung des Albuminoidammoniaks*. Vf. betrachtet zunächst die Vorgänge bei der Destillation einer wss. NH_3-Lsg. Ist y das Gewicht des NH_3, x die Menge der Fl. in der Retorte, so ist $\frac{dy}{dx}$ die Konzentration einer kleinen Menge des Destillates und die Zahl k in der

Gleichung $\frac{dy}{dx} = k\frac{y}{x}$ „Flüchtigkeitskoeffizient" des NH_3; ist ferner x_0 und y_0 die Menge der Fl., bezw. des NH_3 in der Retorte am Anfange der Destillation, bezw. zu einem bestimmten Zeitpunkte, und x und y zu einem anderen, so läfst sich aus der Gleichung berechnen:

$$\log \frac{y}{y_0} = k \log \frac{x}{x_0}.$$

Aus einer Reihe früherer Untersuchungen über den Gehalt der einzelnen Fraktionen bei der Bestimmung des NH_3 im Trinkw. u. in reinen wss. Lsgg. von NH_3 ergiebt sich als Mittelwert $k = 13$. Wenn man, wie üblich, bei Bestimmung des NH_3 vier Fraktionen von je $^1/_{10}$ der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge abdestilliert, so müssen, wenn $k = 13$, die einzelnen Fraktionen enthalten: 74,6%, 19,9%, 4,53%, 0,84% des vorhandenen NH_3, und das Verhältnis der Mengen NH_3 in den aufeinander folgenden Fraktionen ist 3,75, 4,4, 5,4. Zeigt sich einmal, dafs die aufeinander folgenden Verhältniszahlen nicht eine steigende Reihe mit annähernd den angegebenen Werten bilden, sondern sich nicht weit von der Zahl 1 entfernen, so ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dafs unter dem Einflusse des Natriumcarbonates ein organischer Körper — etwa Harnstoff — NH_3 abspaltet. Bei der Bestimmung des Albuminoidammoniaks wird nach Destillation des vorgebildeten NH_3 die Fl. mit Kalilauge und Permanganat versetzt und destilliert. Die Menge des aus den organischen Substanzen in der Zeiteinheit abgespaltenen NH_3 wird dabei nach dem Gesetze der Massenwirkung bedingt durch die Menge der aufeinander einwirkenden Körper, sowie durch die seit deren Einwirkung verflossene Zeit. Vf. giebt eine Entwickelung der Vorgänge bei der Abspaltung und bei der Destillation des NH_3, sowie eine Extrapolationsformel für die bei unterbrochener Destillation im Rückstande verbleibende Menge NH_3, auf die hier im einzelnen um so weniger eingegangen werden kann, als die aus der Theorie für einfache Umsetzungen abgeleiteten Folgerungen nicht einmal für Lsgg. chemisch reiner Körper, noch viel weniger also für solche Gemenge zutreffen, wie sie im Trinkwasser vorhanden sind. Die Abweichungen, die das Verhalten der Lsgg. reiner chemischer Verbb. bei Einwirkung von Kali und Permanganat von der Theorie zeigt, werden durch teilweise Umwandlung der stickstoffhaltigen Verbb. in solche von veränderter Widerstandskraft gegen die Reagenzien erklärt. Für die Bestimmung des Albuminoidammoniaks im W. ergiebt sich, dafs auch dann, wenn in der zuletzt untersuchten Fraktion des Destillates sich kein NH_3 nachweisen liefs, noch nicht bewiesen ist, dafs nicht bei weiterer Zunahme der Konzentration in der Retorte wieder NH_3 sich entwickelt. Die WANKLYN'sche, allgemein angenommene Methode der Bestimmung des Albuminoidammoniaks kann übereinstimmende Werte nur bei genau gleichmäfsiger Ausführung liefern. Es bleibt zu prüfen, ob nicht bei längerer Erhitzung am Rückflufskühler vor der Destillation, Abänderung der Menge des Kalis und des Permanganats, der Stärke der Erhitzung, des Endpunktes der Destillation etc. die Methode so gestaltet werden kann, dafs die Bestimmung des Albuminoidammoniaks zu einer zuverlässigeren wird; in jedem Falle sind dann immer genaue Vorschriften über Zeit und Grad der Erhitzung, Menge der Reagenzien etc. nötig, damit verschiedene Untersucher bei demselben W. gleichmäfsige Ergebnisse erhalten. (AmCh. 11. 365—78. Washington.) BODLÄNDER.

Hermann Alt, *Fällung von Mangan als Hyperoxyd.* Die das Mn als Oxydul enthaltende Lsg. wird mit Chlorammon, dann mit Ammoniak im Überschusse versetzt und Bromluft eingeleitet. Das sich abscheidende MnO_2 setzt sich so fest an die Gefäfswände, dafs es mechanisch nicht gut losgelöst werden kann. Die Ursache dieses Übelstandes ist die in der Fl. gelöste Luft, durch welche ein Teil des Mn bereits beim Übersättigen mit NH_3 als Oxyd oder Superoxyd ausgeschieden wird und

sich fest ansetzt. Vf. empfiehlt daher, die Mn-Lsg. vor dem Zusatze des Chlorammoniums und Ammoniaks luftfrei zu kochen. Das Superoxyd scheidet sich dann beim Einleiten bromhaltiger Luft sehr schön ab und kann leicht quantitativ auf das Filter gebracht werden. (ChZ. **13**. 1339. 9/10.) SACHSSE.

Geo. E. R. Ellis, *Über den Gebrauch von Cyankalium bei der Bestimmung von Kupfer* (vgl. **89**. II. 813). Beim Titrieren ammoniakalischer Kupferlsgg. mit Cyankali stört ein Gehalt bis zu 4% Zink die Richtigkeit des Ergebnisses nur wenig; je mehr Zink aber über diese Grenze hinaus dem Kupfer beigemengt ist, um so mehr weichen die Ergebnisse von den theoretischen ab. Es muſs daher in solchen Fällen das Zink vor der Titrierung entfernt werden. (JSI. **8**. 686—87.) BODLÄNDER.

Matthieu Plessy, *Über ein neues Reagens auf Rohrzucker, Traubenzucker und Pyrogallussäure.* Man erhält das Reagens, indem man 45% Ammoniumnitrat (5 Mol.) mit 34% Bleinitrat (1 Mol.) zusammenschmilzt und 21% (1 Mol.) pulverisierte Bleiglätte zufügt; die M. erstarrt erst bei 102°. Behandelt man sie mit W., so geht Ammonnitrat in Lsg., und ein weiſses Pulver bleibt zurück, welches ein saures Orthonitrat von der Zus. NO_4PbH ist; dasselbe verliert sein Konstitutionswasser erst bei 160—190°. Die bei 102° schm. M., vom Vf. „graues schmelzbares Salz" genannt, giebt, in kleinen Mengen mit Rohrzucker, bezw. Traubenzucker oder Pyrogallussäure zusammen erwärmt, mit ersterem eine Farbe wie Milchkaffee, mit dem zweiten kirschrote, mit der dritten chromgrüne Farbe. (Msc. **34**. 1244.) BODLÄNDER.

Fr. Herles, *Über die Bestimmung des Zuckers durch die Inversionsmethode.* Die gröſste Bedeutung zur Bestimmung des Rohrzuckers neben anderen optisch-aktiven Körpern hat die Inversionsmethode von CLERGET gefunden, und es beschäftigen sich daher die einschlägigen Arbeiten hauptsächlich mit der Ausführung derselben u. der Bestimmung der für die Formel von CLERGET nötigen Inversionskonstanten. Jede Änderung in dem Verfahren hat eine in gewissen Grenzen sich bewegende Änderung der betreffenden Konstante zu Folge, u. man darf daher bei den Zuckerbestimmungen nach dieser Methode nur jene Konstante zur Berechnung verwenden, welche unter gleichen Verhältnissen ermittelt worden ist. Um die Grenzen kennen zu lernen, in welchen die Inversionskonstante bei verschiedener Dauer und Temperatur bei der Inversion, Konzentration und Art der Säure etc. schwanken kann, hat Vf. eine Reihe von Verss. mit chemisch reinem Zucker angestellt. Vor allem handelte es sich darum, den Einfluſs der verschiedenen Konzentration der Inversionslsgg. auf den Wert der Konstante bei den Methoden von CREYDT und HERZFELD festzustellen. Die Verss. bestätigen die Ansicht von HERZFELD (**88**. 1245), daſs bei der CREYDT'schen Methode ein Teil des Invertzuckers infolge der gröſseren Konzentration, in welcher die HCl wirkt, zerstört wird. Die Temperatur bei der Inversion kann nach CREYDT 67—70° betragen. Wenn man nach CREYDT arbeitet, hat auch dieser geringe Spielraum, wie die Verss. des Vf.'s ergaben, einen Einfluſs auf den Wert der Konstante. Vf. hat daher stets bei 68° gearbeitet. Einen ähnlichen Einfluſs übt auch, wie fernere Verss. bewiesen, die Zeitdauer der Inversion aus.

Von Einfluſs auf die Polarisation invertierter Lsgg. ist ferner bekanntlich die Anwesenheit neutraler Salze. Es schien daher von Interesse, das Verhalten gewisser Salze (essigsaurer, salpetersaurer etc.) kennen zu lernen. Im Einklange mit früheren Befunden ergab sich, daſs die Anwesenheit von Salzen (mit Ausnahme der essigsauren Salze) eine Erhöhung der Linksdrehung der invertierten Lsg. bewirkt, u. zwar hängt die Erhöhung von der Menge der betreffenden Salze ab. Das Verhalten der essigsauren Salze läſst sich dadurch erklären, daſs durch die HCl eine äquivalente Menge Essigsäure in Lsg. gebracht wird, welche nur ein geringes Invertierungsvermögen besitzt. Infolge dessen genügt der verbliebene Anteil HCl, welche bei der HERZFELD'schen Methode an und für sich schon in verdünnterer Lsg. wirksam ist, nicht mehr

in der vorgeschriebenen Zeit zur vollständigen Inversion des Zuckers. Zu einem entgegengesetzten Resultate ist Vf. bei Anwendung der CREYDT'schen Vorschrift gekommen, was sich dadurch erklären läfst, dafs bei letzterer Methode die Säure auf eine konz. Zuckerlsg. wirkt, wodurch ein Teil des gebildeten Invertzuckers zerstört wird.

Nach CLERGET soll für jeden Temperaturgrad bei der Polarisation der invertierten Lsg. 0,5 von der Konstante abgezogen werden. Nach einigen vom Vf. angestellten Verss. ist jedoch diese Zahl nicht für jede Konzentration der invertierten Lsg. gleich. Für die Praxis hat der geringe Unterschied keine grofse Bedeutung, besonders wenn womöglich bei 20° polarisiert wird.

Die Bestimmung des Zuckers nach CLERGET wurde früher in der Praxis nach BITTMANN und REICHARDT in der Weise ausgeführt, dafs ein Teil der Lsg. behufs direkter Polarisation mit Bleiessig geklärt und der Rest zur Inversion genommen wurde. Da der Bleiessig nicht blofs klärt, sondern auch sonst modifizierend wirken kann, hat Vf. früher vorgeschlagen, auch zur Inversion mit Bleiessig geklärte Lsgg. anzuwenden. Die Anwesenheit des Bleiessigs kann indes (durch Schwächung der invertierenden HCl) bei der Inversion wieder nachteilig sein, und somit wurde zur Entfernung des Bleiessigs Anwendung von Natriumsulfat vorgeschlagen. Die Umsetzung beider Salze bringt indessen Natriumacetat in Lsg., welches, wenn nach HERZFELD gearbeitet wird, die Polarisation nach der Inversion einigermafsen vermindert. Blei an sich hat nach Verss. des Vf.'s nur unbedeutenden Einfluſs und deshalb hat derselbe die Anwendung eines basisch salpetersauren Bleies vorgeschlagen. Wegen der sehr geringen Löslichkeit dieses Salzes in W. und in Zuckerlsg. eignen sich die damit geklärten Lsgg. sehr gut zur Inversion. Bei der Inversion entsteht nach Zugabe der HCl entweder gar kein oder nur ein sehr geringer Nd. von $PbCl_2$. Im übrigen giebt Vf. eine genaue Beschreibung des Inversionsverfahrens nach HERZFELD unter Anwendung dieser Klärmethode.

Wenn Prodd. untersucht werden sollen, in welchen Raffinose vermutet wird, so kann man die Formeln von DAMMÜLLER (**88**. 1248) anwenden. Diese Formeln gelten nur für eine Temperatur von 20°, welche bei Polarisationen in der Praxis oft schwierig einzuhalten ist, weshalb Vf. zum Schlufs allgemeine Formeln zur Bestimmung des Zuckers und der Raffinose giltig für verschiedene Temperaturen der polarisierten invertierten Lsg. ableitet. (ZZInd. **13**. 557—70.) SACHSSE.

Fernando Moldenhauer, *Bemerkung zur Zuckerbestimmung nach Fehling.* Um die Ggw. von noch kleinen Mengen ungefälltem Cu zu erkennen, bereitet Vf. ähnliche Papierstreifen, wie die von ihm zur Zinktitrierung empfohlenen (**89**. II. 811), mit dem Unterschiede, dafs die Papierchen zur Hälfte mit einer Blutlaugensalzlsg. und Weinsäure getränkt sind. Dabei haben wiederholte Verss. bestätigt, dafs kleine Mengen von Ammoniak einen störenden Einfluſs auf das Resultat ausüben. Die Zuckerlsgg. müssen daher frei von NH_3 und solchen Stoffen sein, welche mit kaustischem Alkali dieses erzeugen. (ChZ. **13**. 1338. 9/2.) SACHSSE.

Schädler, *Einige einfache Apparate zur Untersuchung der Fette, Öle und Wachsarten.* Vf. macht einen Unterschied zwischen Gefrierpunkt und Erstarrungspunkt; ersterer bezieht sich auf das Festwerden der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen oder halbflüssigen Öle, letzterer auf das Festwerden der bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger festen Fette nach dem Schmelzen. Die Bestimmung des Gefrierpunktes erfolgt in dem aus einem Reagensglase von 8—9 mm Weite und dem aufgesetzten Thermometer bestehenden Apparate Fig. 75. Das Thermometer sitzt nicht dicht in dem Stopfen, damit gewöhnlicher Atmosphärendruck im Glase herrscht. Die Beobachtung erfolgt nach Umrühren des zu einem Drittel gefüllten Glases in einer Kältemischung. Zur Bestimmung des Schmelzp. und des Erstarrungspunktes von

Fetten dient der ganz ähnliche Apparat Fig. 76. Vor der Bestimmung des Schmelzpunktes füllt man das Fett im halbflüssigen Zustande in das Reagensglas und läßt es bis zum vollständigen Erstaren längere Zeit auf Eis liegen. Dies ist notwendig, weil geschmolzene Fette nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit annehmen.

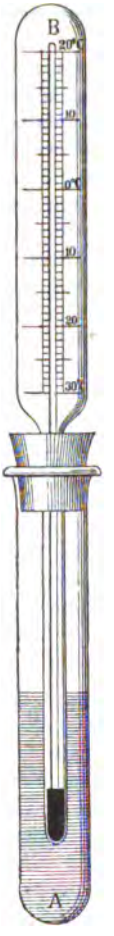


Fig. 75.

Fig. 76.

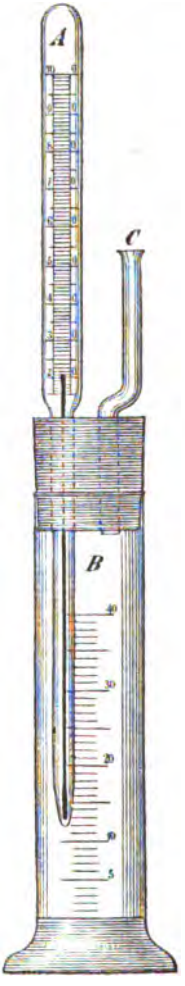


Fig. 77.

Fig. 78.

Apparat Fig. 77 dient zur Best. der Temperaturerhöhung fetter Öle beim Vermischen mit Schwefelsäurehydrat. Man giebt in den Cylinder die H_2SO_4 u. 25 ccm Öl, setzt den Stopfen auf, schließt das zum Entweichen der Gase dienende Rohr C mit dem Finger, schüttelt eine Sekunde lang in vertikaler Richtung u. betrachtet den höchsten Stand des Quecksilbers im Thermometer. Diese Temperatur, abzüglich der Ausgangstemperatur von 15°, giebt die Erhitzungstemperatur. Die H_2SO_4 muß genau

D. 1,840 haben u. wird hergestellt durch Mischen von 80 Volumen konz. mit 20 Volumen rauchender H_2SO_4. Die Temperaturerhöhung beträgt bei:

Baumwollsamenöl, roh	71° C.	Mineralöl	22° C.
„ gereinigt	69,5	Mohnöl	71
Bucheckernöl	65	Nufsöl	102
Erdnufsöl	67	Olivenöl	42
Hanföl	125	Pfirsichkernöl	58
Harzöl, roh	53	Revisonöl	50
„ gereinigt	28	Ricinusöl	48
Klauenöl	50	Robbentbran	102,5
Leberthran	103	Rüböl, roh	59
Leinöl	133	Rüböl, gereinigt	58
Mandelöl	53	Sesamöl	68,5

Derselbe Apparat kann auch zur Bestimmung der Temperaturerhöhungen beim Vermischen von gleichen Teilen Öl und HNO_3 von D. 1,45 dienen.

Der Apparat Fig. 78 dient zur Bestimmung des D. der Öle bei höherer Temperatur. In dem ERLENMEYER'schen Kölbchen *A* befindet sich das Thermometer *C* und das Reagensglas *B*. Dasselbe sitzt nicht fest im Kork, sondern es sind in denselben vier dreieckige Einschnitte gemacht, damit der Wasserdampf, der beim Kochen von in *A* befindlicher Kochsalzlsg. entweicht, den ganzen Cylinder bestreichen kann. Die Bestimmung von D. erfolgt durch die Senkspindel *D*. Es sind für:

Namen des Öles	D^{15}_{15}.	D^{100}_{15}.	Namen des Öles	D^{15}_{15}.	D^{100}_{15}.
Baumwollsamenöl	0,9264	0,871	Mohnöl	—	0,872
Bienenwachs	0,960	0,8220	Olivenöl	0,9170	0,869
Butter	0,9300	0,8680	Palmöl	0,9450	0,8570
Erdnufsöl	0,9202	0,864	Revisonöl	0,9160	0,864
Hammelfett	0,9357	0,8600	Ricinusöl	0,963	0,910
Hanföl	0,9270	0,872	Rindsfett	0,9537	0,8590
Harz	0,925	0,910	Rüböl	0,9130	0,862
Japanöl	0,9720	0,8700	Schweinefett	0,9380	0,8600
Leinöl	0,9360	0,880	Sesamöl	0,923	0,871
Mineralöl	0,891	0,842	Walrat	0,9920	0,8090
„	0,930	0,850			

Schliefslich giebt Vf. noch das Drehungsvermögen einiger Öle an. Dasselbe beträgt für:

	α_D		α_D
Aprikosenkernöl	— 0,2	Mohnöl	+0,1
Cottonöl gereinigt	+ 0,3	Olivenöl	+0,2
Erdnufsöl	— 0,1	Revisonöl	—0,3
Harzöl	+31,0	Ricinusöl	+9,8
Leinöl	— 0,2	Sesamöl	+1,0
Media	+ 0,7	Sesamöl	+1,1
Leberthranöl	+ 0,5	Rüböl	—0,3.
Mandelölöl	— 0,2		

(CAz. **7**. 259 und 269—270.) BODLÄNDER.

Paul J. S. Girard, *Verfälschung der Pflanzenöle des Handels; kritische Zusammenstellung der Methoden für die qualitative und quantitative Analyse. VI.* In Fortführung seiner früheren Mitteilung (**89**. II. 475) beschreibt Vf. die Methoden zur Feststellung der Natur eines reinen Öles u. zur Erkennung von Verfälschungen, namentlich der Beimengung von animalischen Fetten, Mineralöl, Harzöl, Ölsäure u.

Harz. Für die quantitative Analyse beschreibt Vf. die Methoden zur Bestimmung der Menge der Fettsäuren, von F. u. E. der Fettsäuren, der Menge der nicht flüchtigen Fettsäuren (Hehner), der flüchtigen Fettsäuren (Reichert-Meissl), des Verseifungsäquivalentes (Köttstorfer), der Acetylzahl (Benedikt u. Ulzer **37**. 468.. der Menge der flüssigen u. festen Fettsäuren in einem Gemenge der nicht flüchtigen Fettsäuren (Oudemans u. Kremel), der Menge der Palmitinsäure, Stearinsäure u. Ölsäure, des Glycerins, der freien Fettsäuren und der Mineralöle, Harzöle und des Harzes. (Ms. **34**. 1050—67.) Bodländer.

Paul J. S. Girard, *Verfälschung der Pflanzenöle des Handels; kritische Zusammenstellung der Methoden für die qualitative und quantitative Analyse.* Vf. giebt des weiteren (s. o.) eine Beschreibung der Gewinnung und Reinigung der verschiedenen trocknenden und nicht trocknenden Pflanzenöle und beschreibt genau für jedes Öl das Verhalten gegen die oben beschriebenen physikalischen u. chemischen Untersuchungsmethoden, die zur Verfälschung dienenden Stoffe und die Mittel die Verfälschungen zu entdecken. Aus der sehr eingehenden Zusammenstellung der Eigenschaften und des Verhaltens der sämtlichen Pflanzenöle zieht Vf. den Schluſs, daſs man nach den zur Zeit bekannten Methoden feststellen kann: 1. die Natur eines reinen Öles; 2. die Reinheit eines gegebenen Öles; 3. die durch Zusatz von Ölsäure, Harz, schweren Steinkohlenteerölen, Fischthran u. Harzöl bewirkten Verfälschungen; 4. die Art und Menge der einzelnen Bestandteile in einem Gemenge verschiedener Pflanzenöle. (Msc. **34**. 1166—98.) Bodländer.

Rowland Williams, *Über die Entdeckung von Verfälschungen ätherischer Öle.* Von einer groſsen Anzahl äth. Öle wurde an je 2 Proben, die aus verschiedenen Quellen stammten, D., K., Verseifungszahl und Jodzahl bestimmt; wegen der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. (ChN. **60**. 175—76. Manchester.) Bodländer.

Patente.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel. *Darstellung von gelben und orangegelben Azofarbstoffen aus Äthylendiphenyldiamin und Äthylen-o-ditolyldiamin.* Das Äthylendiphenyldiamin und das Äthylen-o-ditolyldiamin, sowie dessen Methyl- und Äthylsubstitutionsprodd. lassen sich mit Diazoverbb. zu Baumwolle ohne Beize färbenden Azofarbstoffen vereinigen. Durch Kuppelung mit den Diazoverbb. aus Sulfanil-, Metanil- und m-Amidobenzoësäure werden gelbe, mit denjenigen aus o- u. p-Toluidin-, Xylidin-, Amidoazobenzol-, Brönner'scher und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtionsäure orangegelbe Farbstoffe gewonnen. Auch gemischte Farbstoffe lassen sich darstellen. (Pbl. **10**. 449; DRP. 44 762. 2/12. 88.)

F. Wendling, München. *Herstellung einer Anstrichmasse.* Die Anstrichmasse besteht aus fein gemahlenen natürlichen zeolithischen Körpern, z. B. 35 Gewtle. Natrolith mit 15 Gewtln. Azophyllit oder Ezidot, oder 32 Gewtle. Chlorit mit 18 Gewtln. Natrolith oder 10 Gewtle. Vesuvian und 40 Gewtle. Natrolith, welche Mischungen mit 50 Gewtln. Farbpulver, welches durch freies Alkali nicht verändert werden darf, zusammen vermahlen werden. Bei der Verwendung wird die Mischung mit Kalkmilch angerührt. (Pbl. **10**. 449; DRP. 47 627. 14/7. 88.)

Notizen.

R. Flechner, *Zur Aluminiumfrage.* (Ö. **37**. 279—81. 15/6.)

W. S. Keyes, *Verschmelzen von Bleierzen im Westen der Vereinigten Staaten.* (BHZ. **48**. 308—10.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 20. 16. November.

Organische Chemie.

James Walker, *Zur Affinitätsbestimmung organischer Basen.* Die Stärke der Basen ist, wie diejenige der Säuren, der Theorie gemäfs ihrem elektrischen Leitungsvermögen proportional. Die meisten organischen Basen sind nun aber so schwach, dafs ihr Leitungsvermögen zu klein wird, um einer auch nur annähernden Messung unterzogen werden zu können. Nun sind aber bekanntlich die Salze der schwachen Basen in wss. Lsg. teilweise hydrolytisch dissociiert, d. h. sie enthalten freie Basis und freie Säure, und je schwächer eine Basis ist, um so weniger Säure wird sie binden. Die Menge dieser freien Säure läfst sich nun nicht direkt, z. B. durch Titration, ermitteln, weil auch die gebundene Säure sich gegen die Indikatoren wie freie verhält, wohl aber auf einem indirekten Wege, wie z. B. durch die katalytische Wirkung, welche Säuren auf die Zers. von Methylacetat in Methylalkohol und Essigsäure ausüben. Bei diesem Vorgange wirkt nur die freie Säure beschleunigend, nicht aber die an die Base gebundene; mifst man daher die Geschwindigkeit obiger Zers., so ist dieselbe ein Mafs für die freie Säure. Vf. verfuhr nun in der Weise, dafs er ein Zentigrammmolekül der zu untersuchenden Base mit $^1/_{10}$ ccm Salzsäure neutralisierte und mit 1 ccm Methylacetat versetzte; die Lsg. wurde in einem verschlossenen Fläschchen innerhalb des Wasserbades eines Thermostaten auf konstanter Temperatur (25°) erhalten. In geeigneten Intervallen wurde ein Kubikzentimeter titriert und so nach Abzug des ursprünglichen Titers die gebildete Essigsäuremenge und damit in bekannter Weise die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt, welche eben der Menge der nicht von der Base gebundenen Salzsäure proportional ist. Durch besondere Verss. überzeugte sich Vf., dafs für den von ihm untersuchten Gleichgewichtszustand das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz gültig ist; auch bei Anwendung nicht äquivalenter Mengen von Säure und Basis war die Beziehung Säure × Basis = konst. × Salz × Wasser erfüllt.

Die obige Methode ist nur von beschränkter Anwendbarkeit, weil teils manche Chloride der Basen zu wenig l. waren, teils aber die stärkeren Basen zu viel von der Säure banden, um den freien Anteil noch bestimmen zu können. Es gelang dies aber auf die Weise, dafs ein äquivalentes Gemisch von Salzsäure und Basis auf ihr elektrisches Leitungsvermögen geprüft wurde; ist die Salzsäure an die zu untersuchende Basis nahe vollständig gebunden, ist die Basis also stark, so erhält man die Leitfähigkeit des Salzes; vermag hingegen die Basis nicht die gesamte Salzsäure zu binden, so setzt sich die beobachtete Leitfähigkeit aus derjenigen des gebildeten Salzes u. derjenigen der freien Säure zusammen, welch letztere bedeutend gröfser ist. Da man nun aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen die des Salzes berechnen kann, so kann man auch auf diesem Wege die Menge nicht gebundener Säure ermitteln, und gelangt so wiederum zu einem Mafs für die Stärke der Basis; je schlechter nämlich ein solches Gemisch von Säure und Basis leitet, um so stärker ist die Basis.

Nach der letzteren Methode hat Vf. folgende Reihenfolge der Basen ihrer Stärke nach festgestellt: Chinaldin, $\alpha\alpha'$-Lutidin, Dimethylanilin, p-Amidophenol, m-Toluidin, Methylanilin, o-Toluidin, Chinolin, Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin, α-Naphtylamin, Pyridin, p-Chloranilin, Dimethylthiazol, m-Chloranilin, o-Chloranilin, m-Nitroanilin; nach beiden Methoden übereinstimmend ergab sich die Reihenfolge der nach-

stehenden, schwächeren Basen: Thiazol, Glykokoll, Asparagin, Asparaginsäure, Thiohydantoin, Acetoxim, Diäthylharnstoff, Harnstoff, Acetamid, Schwefelharnstoff, Propionitril, o-Nitroanilin.

Hieraus ergiebt sich, daſs sich die Stärke der Basis erhöht, wenn ein am Stickstoff einer Amidgruppe gebundenes Wasserstoffatom durch Methyl oder Äthyl ersetzt wird; durch Einführung von Chlor in das Anilin wird die Stärke desselben vermindert, am meisten, wenn es in die o-, am wenigsten, wenn es in die p-Stellung eingeführt wird. (ZP. **4**. 319—43. 13/9. [Mai.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Eug. Lellmann, *Über eine Methode zur Bestimmung der Affinitätsgröſsen organischer Basen und Säuren.* Vf. will die Affinitätsgröſse organ. Basen u. Säuren dadurch messen, daſs er dieselben in äquivalenten Mengen mit gewissen Farbstoffen-Basen z. B. mit salzsaurer Lsg. von Dimethylamidoazobenzol, Säuren mit alk. Phenolphtaleïn — zusammenbringt u. die Änderung der Farbe spektrophotometrisch untersucht. Zahlen sind noch nicht mitgeteilt, nur wird erwähnt, daſs α-Naphtylamin schwächer als β-Naphtylamin, dieses wiederum schwächer als Anilin ist, was mit den inzwischen von WALKER (siehe oben) erhaltenen quantitativen Resultaten stimmt. Als Natronsalz, also nur mit dem Phenolhydroxyl reagierend, ist Salicylsäure schwächer als Phenol, m- und noch mehr p-Oxybenzoësäure stärker als dieses. (B. **22**. 2101—3. 23/9. [10/8.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Landolt, *Über die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen.* Die Untersuchung des Vfs. bezweckte die Feststellung der Genauigkeit, bis zu der sich der F. oder E. organischer Verbb. ermitteln läſst. Die Kaliberfehler und fixen Punkte der angewendeten Thermometer wurden sorgfältig bestimmt und der F., resp. E. nach folgenden drei Methoden gemessen: 1. Das Thermometer befand sich innerhalb einer gröſseren Menge der zu prüfenden schmelzenden Substanz; 2. eine kleine Menge der Substanz befand sich in einem PICCARD'schen Kapillarrohre, welches mit dem Thermometer in ein gemeinsames Bad tauchte; 3. die Substanz bekleidete einen Platindraht, der in ein Quecksilberbad gleichzeitig mit dem Thermometer tauchte; stieg die Temperatur des Bades so hoch, daſs die Substanz schmolz, so trat das Quecksilber mit dem Pt in Kontakt, was durch ein elektrisches Klingelwerk angezeigt wurde (Methode von J. LÖWE). Die Versuche wurden mit Anethol, Naphtalin, Mannit und Anthracen angestellt. Anethol zeigte sich leider aus unbekannten Ursachen nicht geeignet, um eine bestimmte Temperatur regelmäſsig wieder zu erzeugen, indem die Schmelztemperatur sich nach einiger Zeit merklich änderte. Sehr gute Resultate lieferte aber die erste Methode bei den übrigen Substanzen; Vf. bestimmte nach derselben den F. von Naphtalin zu 80,028° $\pm$ 0,016°; den des Mannits zu 165,69° $\pm$ 0,08°, den des Anthracens zu 200,61°. Zur Anwendung dieser Methode bedarf man jedoch mindestens 20 g des Körpers; bei Benutzung gröſserer Quantitäten läſst sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung, als diejenige der Schmelzung ermitteln. Viel weniger sichere Resultate lieferte die zweite Methode; namentlich bei Anwendung enger Röhrchen werden die Werte leicht zu hoch. Die dritte Methode schlieſslich liefert wenig übereinstimmende und ebenfalls leicht zu hohe Schmelzpunkte. (ZP. **4**. 349—71. 13/9. Berlin.) NERNST.

J. H. Long, *Über die Drehungsvermögen von gewissen Tartratlösungen.* Die Verss. bilden die Fortsetzung einer früheren Arbeit des Vf.'s (**88**. 1604). Es soll untersucht werden, in welchem Grade das Drehungsvermögen von Tartraten durch Zusatz inaktiver Salze beeinfluſst wird. *Kaliumantimontartrat*, $K(SbO)C_4H_4O_6.{}^1/_2H_2O$. Das Drehungsvermögen einer 5%igen Lsg. ist 141,273, mit Zunahme der Konzentration steigt dasselbe etwas, mit Erhöhung der Temperatur findet eine Abnahme statt. Eine 5%ige Lsg. des Salzes mit wechselnden Mengen anderer Salze (NaCl, NH_4Cl, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $NaC_2H_3O_2.3H_2O$, KCl, KNO_3, KBr) versetzt, zeigte durchgängig eine Abnahme der Rotation durch das inaktive Salz, die bei dem Acetat namentlich

groſs war. *Thalliumtartrat*, $Tl_2C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$, zeigt für sich eine mit der Temperatur sehr merkbar steigende Drehung, die durch Zusatz inaktiver Na- und K-Salze beträchtlich vermehrt wird. Die Drehung des unvermischten Tartrats bei 20° in 5%iger Lsg. ist 4,729°. *Thalliumditartrat*, $HTlC_4H_4O_6$ in 1%iger Lsg. bei 20° $[\alpha] = 12{,}02$. *Thalliumnatriumtartrat*, $TlNaC_4H_4O_6.4H_2O$. Die Drehung nimmt mit der Konzentration beträchtlich ab, mit der Temperatur zu (um 10% für eine Temperaturdifferenz von nur 8°). *Thalliumlithiumtartrat*, $TlLiC_4H_4O_6.H_2O$, zeigt groſse Ähnlichkeit in dem Verhalten mit dem vorigen Salz. In beiden Fällen vermindert Zusatz eines anderen Tl-Salzes (Sulfat) zur Lsg. die Drehung, während Zusatz eines Na-, bez. Li-Salzes dieselbe vermehrt. *Thalliumantimontartrat*, $Tl(SbO)C_4H_4O_6.H_2O$. Das Salz ist in W. wl., für eine 20%ige Lsg. wurde erhalten bei 20° $[\alpha] = 100{,}443°$, bei 28° $[\alpha] = 99{,}644$. Die Drehung nimmt also wie bei dem Kaliumantimontartrat mit der Temperatur ab. Da in allen anderen Tl-Lsgg. der Temperaturkoeffizient positiv ist, so muſs dieses Verhalten von der Ggw. von Antimon abhängen. Zusatz anderer Salze bewirkt Verminderung der Drehung, die namentlich bei dem Acetat wieder beträchtlich ist. *Thalliumkaliumtartrat*, $TlKC_4H_4O_6$, zeigt wie bei dem entsprechenden Na-Salz beträchtliche Zunahme der Rotation mit der Temperatur, Abnahme mit der Konzentration. Zusatz von K- und Na-Salzen vermehrt, von Tl-Salzen vermindert die Drehung. *Thalliumammoniumtartrat*, $TlNH_4C_4H_4O_6$, verhält sich wie das vorige Salz. *Kaliumborotartrat*, $KBOC_4H_4O_6$. Für eine 10%ige Lsg. bei 20° $[\alpha] = 57{,}286°$, mit der Temperatur findet Abnahme, mit der Konzentration Zunahme statt. Zusatz anderer Salze erhöht das Rotationsvermögen (namentlich K-Acetat), was auffallend ist. Denn da die Rotationen von K- und Na-Tartarat nur etwa halb so groſs sind wie die des Borotartrats, so hätte man durch K- und Na-Verbb. eher eine Verminderung erwarten müssen, wie oben beim Kaliumantimon und Thalliumantimontartrat.

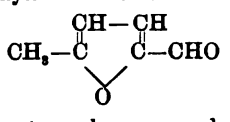
Als allgemeine Gesetzmäſsigkeit geht aus der Unters. der Doppeltartrate hervor, daſs deren Rotation sich der eines neutralen Tartrats derselben Metalle nähert, wenn man die betreffenden Metallsalze zusetzt. Z. B. durch Zusatz von K-Salzen zu dem Kaliumthalliumtartrat nähert sich dessen Rotation der des neutralen K-Tartrats, durch Zusatz von Tl-Salzes nähert sie sich der des neutralen Tl-Tartrats etc. Schwierigkeiten bieten aber für die Erklärung die Doppelverbb., welche Antimon und Bor enthalten. Bei dem K-Sb-Tartrat kann man die Verminderung in der Rotation in einigen Fällen durch Ersatz des K durch andere Metalle erklären, aber dies geht nicht an, wenn das einwirkende Salz selbst ein K-Salz ist. Hier ist Vf. geneigt, anzunehmen, daſs ein Ersatz des Antimonradikals stattfindet, worüber weitere Verss. entscheiden sollen. Die Erhöhung des Rotationsvermögens des Kaliumborotartrats durch andere Salze kann verschiedene Ursachen haben. Es kann z. B. folgende Zers. stattfinden: $KBOC_4H_4O_6 + NaCl + 2H_2O = KNaC_4H_4O_6 + H_3BO_3 + HCl$. Freie Borsäure erhöht, wie die Verss. ergeben haben, die Rotation des Borotartrats, und Vf. hat daher die Zulässigkeit dieser Erklärung durch den Vers. prüfen wollen. Er löste KNa-Tartrat, Borsäure und HCl in den der obigen Gleichung entsprechenden Verhältnissen auf und fand mit diesem Gemenge eine Rotation, die der nahe entsprach, welche man erhalten haben würde, wenn das Gemenge in Form von Borotartrat und NaCl angewandt worden wäre. (Sil. **38**. [3.] 264—76.) SACHSSE.

Maquenne, *Untersuchungen über das Fucusol.* Unter diesem Namen hat STENHOUSE (**72**. 207) einen aldehydartigen Körper beschrieben, welchen man erhält, wenn man analog wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Furfurols Seealgen mit verd. Schwefelsäure destilliert. Wie Vf. gefunden, ist indes dies sog. Fucusol nicht homogen, sondern ein Gemenge, was sich durch Destillation leicht in verschiedene Substanzen zerlegen läſst. Es geht zunächst etwas Aceton u. W. über, dann bleibt das Thermometer auf 165° stehen, und endlich geht fast der ganze Rückstand zwischen 180 bis

187° über. Reinigt man diese Fraktionen von neuem in Ggw. von etwas Kupferoxyd, welches gewisse nicht trennbare, sehr leicht oxydierbare Substanzen zerstört, so erhält man zwei Prodd., welche zwischen 162—163° und 185—187° übergehen. Das erste ist reines *Furfurol*, wie folgende Angaben über seine oder seiner Derivate Eigenschaften zeigen: D_{24}. 1,158, DD. 3,43, F. des Furfuramids 122°, der Pyroschleimsäure 131°, der Furfurakrylsäure 141,5°. Das zweite Prod. ist *Methylfurfurol*, $C_4H_3O(CH_3)CHO$, dessen D_{18}. 1,105 ist. Mit NH_3 giebt es eine dem Furfuramid ähnliche Verb., sein Hydrazon ist ölförmig, wodurch es sich sofort von dem gewöhnlichen Furfurol unterscheidet, durch Silberoxyd erhält man *Methylpyroschleimsäure*, $C_6H_6O_3$, welche bei 108—109° schm., mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht *Methylfurfurakrylsäure*, $C_8H_8O_3$, F. 157°, aus sd. W. oder A. in schönen weifsen Nadeln krystallisierend. Löst man einen Tropfen Methylfurfurol in 5—6 ccm A. auf u. setzt vorsichtig 1 ccm konz. Schwefelsäure zu, so färbt sich die Berührungsstelle beider Fll. rasch grün. Die Färbung bleibt nach dem Umschütteln, wenn Methylfurfurol reichlich vorhanden, wird aber graulich, wenn in dem Gemenge Furfurol vorherrscht. Das Methylfurfurol ist identisch mit dem, welches Hill (**89**. I. 508) aus Holz dargestellt hat, wie folgende Zahlen zeigen: K. 185—187°, F. des Methylfurfuramids 85,5°, der Methylpyroschleimsäure 108—109°. Die Hydrazone beider Verbb. sind flüssig. (Cr. **109**. 571—73. [7/10.*].) Sachsse.

Maquenne, *Neue Beziehungen zwischen den Zuckerarten und den Furfurolverbindungen*. Wie Vf. vor einiger Zeit (vorst. Ref.) mitgeteilt, entsteht beim Destillieren von Algen mit Schwefelsäure Methylfurfurol, $C_6H_6O_2$. Die Theorie sieht die Existenz von vier Verbb. dieser Formel mit einer Aldehydgruppe in der Stellung 1 voraus. Die erste, die man Furfuräthylaldehyd nennen könnte, würde in ihrem Molekül nur eine von Äthan abgeleitete Seitenkette enthalten, während die anderen wirklichen Homologen des Furfurols ein nicht substituiertes Methyl in der Stellung 2, 3 oder 4 zu der CHO-Gruppe (1) enthalten würden.

Die Oxydation des Methylfurfurols beseitigt die erste Annahme, denn man erhält bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine beträchtliche Menge Essigsäure, was die Existenz einer Methylgruppe in dem Molekül des Methylfurfurols voraussetzt. Die Substanz ist also eines der drei möglichen Isomeren des Homofurfurols. Von der Annahme ausgehend, dafs vielleicht das Methylfurfurol dem Anhydrid eines polyatomigen Alkohols entspricht, gerade wie das gewöhnliche Furfurol nach Kiliani und Tollens ein normales Anhydrid der Arabinose ist, suchte Vf. Beziehungen zu den Zuckerarten C_6 herzustellen. In der That besteht zwischen dem Methylfurfurol $C_6H_8O_2$, und dem Isodulcit oder der Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$, dasselbe Verhältnis, wie zwischen Furfurol, $C_5H_4O_2$, und Arabinose, $C_5H_{10}O_5$. Man erhält aus dem Isodulcit durch Destillation mit Schwefelsäure Methylfurfurol von genau denselben Eigenschaften, wie das Methylfurfurol aus Algen. Nach Fischer und Tafel ist der wasserfreie Isodulcit ein von dem normalen Hexan abgeleiteter Aldehyd, welcher nach Herzig bei der Oxydation wie das Methylfurfurol Essigsäure giebt und also am Ende der Kette ein Methyl enthält. Da notwendig bei seinem Übergange in Methylfurfurol eine Bindung der Gruppen 2 und 5 durch ein Atom O stattfinden mufs, so mufs das Methyl des Methylfurfurols die Stellung 4 einnehmen, was zu nebenstehender Formel führt. Erinnert man sich andererseits, dafs das gewöhnliche Furfurol von der Arabinose durch Entwässerung abstammt, so kann man den Isodulcit als ω-Methylarabinose ansehen, wie schon von verschiedenen Seiten geschehen. Man kann die Bildung des Methylfurfurols als Prüfungsmethode auf die Anwesenheit von Isodulcit verwenden, der demnach auch in den ursprünglich angewandten Seealgen vorhanden sein mufs. (Cr. **109**. 603 bis 606. [14/10*.].) Sachsse.



Ch. Er. Guignet, *Verbindungen von Kupferoxyd mit Stärke, Zuckerarten und Mannit.* Wenn man die Lsg. von Cellulose in Kupferoxydammoniak mit viel W. fällt, so erhält man eine bestimmte Verb. von Cellulose mit CuO, welche nach genügendem Auswaschen kein NH_3 mehr enthält. Auch Stärke absorbiert aus Kupferoxydammoniak Kupferoxyd und bildet eine blaue Verb., welche NH_3-haltig ist, dieses NH_3 aber beim Erhitzen auf 40° im feuchten Zustande abgiebt und grün wird. Durch längere Digestion mit Ammoniak l. sich diese Verb. teilweise auf, und die Lsg. enthält CuO und lösliche Stärke. Inulin verhält sich ebenso. Kupferoxydammoniak fällt keinen Zucker. Anders verhält sich aber schwefelsaures Kupferoxydammoniak (krystallisiertes Salz ohne überschüssiges NH_3). Rohrzucker und Milchzucker fällen das Reagens nicht, dagegen wird es durch Dextrose, Galaktose etc. gefällt. Invertzucker fällt nicht, was beweist, dafs derselbe eine Verb. von Dextrose und Lävulose, kein bloſses Gemenge beider ist. Die Verb. von Dextrose und CuO enthält nach vollständigem Auswaschen kein NH_3, sie ist in W. swl., ll. in NH_3. Die ammoniakalische Lsg. verändert sich beim Stehen, wobei sich Cu_2O bildet, welches in dem NH_3 gelöst bleibt. Mannit und Dulcit geben mit der Lsg. des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks sofort blaue Ndd., die mit NH_3 blaue, durch Kochen unveränderliche Lsgg. geben. Gummiarten und Pektinstoffe fällen das Kupferreagens nicht, auf dessen Anwendbarkeit in der Pflanzenanalyse Vf. aufmerksam macht. (Cr. **109**. 528—30. [30/9.*].) SACHSSE.

C. Vincent und **Delachanal**, *Verbindungen von Kupferoxyd mit Sorbit.* Mit Bezug auf die Arbeit von GUIGNET (vorst. Ref.) über die Verbb. des CuO, namentlich mit Mannit, teilen Vff. mit, dafs auch Sorbit durch das GUIGNET'sche Reagens (ammoniakalisches Kupfersulfat) vollständig gefällt wird. (Cr. **109**. 615—16. [14/10.*].) SACHSSE.

P. Becke, *Die Krystallform des Traubenzuckers und optisch-aktiver Substanzen. (Ausführliche Mittl.)* (Tsch. **10**. 464—99. — C. **89**. II. 320.) ARENDT.

Berthelot, *Zur Geschichte der Raffinose.* Aufser dem bekannten Hydrat, $C_{36}H_{32}O_{32} + 5H_2O_2$, läfst sich noch ein anderes Hydrat darstellen, wenn man die Raffinose aus wss. A. krystallisiert. Sie scheidet sich dann zunächst in Form eines Sirups ab, der nach einigen Tagen zu blätterigen Krystallen von $C_{36}H_{32}O_{32} + 6H_2O_2$ gesteht. Das Rotationsvermögen der Lsg. dieses Hydrats war dasselbe wie das der gewöhnlichen Raffinose. Nach TOLLENS vergärt die Raffinose unter dem Einflusse einer guten Bierhefe vollständig, wendet man aber eine schwache Hefe an, so bleibt die Gärung nach 48 Stunden stehen, nachdem ungefähr $^1/_3$ vergoren ist. Die Thatsachen scheinen eine erste Spaltung der Raffinose zu beweisen, bei welcher sie sich in Glykose, welche durch Gärung verschwindet, und in einen reduzierenden Zucker aus der Familie der Saccharosen oder ein Gemenge von zwei Glykosen zers. (vgl. **89**. II. 557). (Cr. **109**. 548—50. [7/10.*].) SACHSSE.

D. Loiseau, *Über die Gärung der Raffinose bei Gegenwart von verschiedenen Arten von Bierhefe.* Die Mitteilung von BERTHELOT (vorst. Ref.), dafs Raffinose durch gewisse Hefen vollständig, durch andere nur teilweise vergoren wird, giebt Vf. Veranlassung, einige Punkte aus einer von ihm 1888 der Akademie eingereichten verschlossenen Mitteilung kund zu geben. Hierin steht, dafs Raffinose sich gegen Ober- und Unterhefe anders verhält, während sie mit letzterer vollständig vergärt, geht mit ersterer die Gärung nur bis zu einem Drittel, und es bleibt in der Fl. eine auf FEHLING'sche Lsg. wirkende Substanz $C_{12}H_{12}O_{12}.C_{12}H_{10}O_{10}$, welche der Oberhefe widersteht, aber durch Säurewirkung vollständig in Glykose verwandelt wird, die dann mit beiden Hefearten vollständig vergärt. (Cr. **109**. 614—15. [14/10*.].) SACHSSE.

J. Horbaczewski, *Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im*

Säugetierorganismus. Da nach den vom Vf. gemeinsam mit KANERA angestellten Verss. (**86.** 483) nach Einnahme von Glycerin Harnsäure vom Menschen in vermehrter Menge ausgeschieden wird, prüfte Vf. auch das Verhalten der durch Wasserabspaltung aus Glycerin entstehenden Akrylsäure im menschlichen Organismus. Gaben bis zu 2 g akrylsauren Natrons vermehrten indessen die Harnsäureausscheidung nicht. Negatives Ergebnis hatten auch Untersuchungen des Harns zweier an Lebercirrhose leidenden Menschen zur Prüfung der Frage, ob die Leber wesentlich an der Harnsäurebildung beteiligt sei. Das Verhältnis von Harnsäure zum Gesamtstickstoff war gegen das normale nicht nur nicht vermindert, sondern vermehrt. Da bei Leukämie die Harnsäurebildung eine abnorme ist, so sollte ferner geprüft werden, ob die Leukocythen an der Harnsäurebildung beteiligt seien. Es wurde frische Milz von eben geschlachteten Kälbern ausgequetscht und mit frischem defibriniertem Kälberblute noch tierwarm gemischt und bei 37—40° unter Durchleitung von Luft 5—8 Stdn. aufbewahrt. Es wurden ziemlich bedeutende Mengen Harnsäure, in einem Falle aus 100 g Milz und 400 g Blut 143,7 mg, gebildet. Blut, auf gleiche Weise für sich aufbewahrt, zeigte in einzelnen Fällen eine geringe Harnsäurebildung bis 2 mg. Es enthält also die Milzpulpa Stoffe, aus welchen durch Einwirkung des Blutes Harnsäure entsteht. Diese Vorstufen der Harnsäure lassen sich auch durch kochendes W. aus der Milzpulpa ausziehen. Die Lsg. wurde stark eingedampft und zur Hälfte für sich untersucht, zur Hälfte mit Blut stehen gelassen; im ersteren Falle waren 6,5 mg, im zweiten 25,3 mg Harnsäure nachzuweisen, während das Blut nur 1,2 mg enthielt. Die Vorstufen der Harnsäure werden wahrscheinlich von den lymphatischen Elementen der Milz gebildet. Dafs auch Blut für sich, wenn auch kleine Mengen, Harnsäure bildet, ist der Ggw. von Leucocythen in demselben zuzuschreiben. Wurde Milzpulpa statt mit Blut mit einprozentiger NaCl-Lsg. in analoger Weise behandelt, so entstanden statt 51,9 mg nur 7,4 mg Harnsäure. Aus Milzpulpa und Blut bildet sich auch bei Zimmertemperatur Harnsäure, aber viel weniger, als bei 37—40°. Die Ggw. von Sauerstoff ist nötig, da Verss. mit durch Evakuation venös gemachtem Blute nur 9,7 und 12,4, statt 37,7 und 53,1 mg Harnsäure bei gelüftetem Blute ergaben. Durch Erhitzen der Milzpulpa vor Mischung mit dem Blute wird die sich bildende Harnsäuremenge verringert, und zwar von 78,1 mg, resp. 51,9 mg auf 16,0 und 32,3 mg. Es ist möglich, dafs in der frischen, lebendige Elemente enthaltenden Pulpa bei Behandlung mit Blut sich die Vorstufen der Harnsäure weiter bilden, während diese Bildung in gekochter Pulpa aufgehoben ist. Hervorzuheben ist noch, dafs durch die Fäulnis Harnsäure zerstört wird. Ein Versuch mit frischem defibriniertem Menschenblute und einer natürlich nicht mehr frischen menschlichen Milz eines an Abzehrung Verstorbenen ergab Bildung von 8,6 mg Harnsäure. Dafs die Harnsäurebildung durch Einwirkung lebendigen Blutes auf die in demselben konstant enthaltenen lymphatischen Elemente, vor allem Leukocythen, auch in der Norm beim Säugetiere erfolgt, wird auch durch die Beobachtungen von HOFMEISTER u. POHL (APth. **25.**) u. von RANKE (Habilitationsschrift, München 1858) wahrscheinlich gemacht, wonach sowohl die Zahl der Leukocythen im Blute als die Menge der Harnsäure während des Hungers erheblich vermindert wird, nach der Nahrungsaufnahme sofort bedeutend steigt und einige Stunden darauf auf ein geringes Mafs abfällt. Betreffs der Harnsäurebildung machte MARES (**87.** 339) dieselben Beobachtungen. (MCh. **10.** 624—41. [4/7.*].) BODLÄNDER.

E. Lippmann, *Über Dithiocarbonsäuren des Resorcins und Pyrogallols.* Die schon früher (**88.** 1003) beschriebene Bildung von Resorcindithiocarbonsäure durch Erhitzen von Resorcin mit Kaliumxanthogenat in Ggw. von wenig A. wurde weiter untersucht. Die Säure $C_6H_3(HO)_2CS_2H + H_2O$ bildet gelbe Nadeln, deren Lsg. die Haut, Seide und Wolle stark gelb färbt; F. 131° unter Zersetzung. Erhitzt man die Säure mit Ätzkali auf 120°, so entsteht das Kalisalz der von SENHOFER und

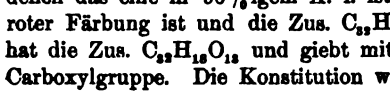
BRUNNER (**79**. 310. 566) beschriebenen m-Dioxybenzoësäure oder β-Resorcylsäure. Es ist demnach anzunehmen, dafs die Thiosäure als m-Dithiodioxybenzoësäure aufzufassen ist. Wird Pyrogallol mit der äquivalenten Menge Kaliumxanthogenat unter Druck längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht das Kalisalz der Säure $C_6H_2(HO)_2CS_2H + H_2O$. Die Säure verliert ihr W. bei 70° und schm. bei 154° unter Zersetzung; sie ist unl. in W., wird, wenn man sie damit erwärmt, zers. und ist ll. in A. und Ä. Durch Erhitzen mit der vier- bis fünffachen Menge Kalihydrat bei Ggw. von wenig W. auf 120—130° entsteht das Kalisalz einer Pyrogallolcarbonsäure, die mit der von SENHOFER und BRUNNER untersuchten identisch ist; die Stellung ist also bei der Dithiocarbonsäure ebenso wie bei der entsprechenden Carbonsäure $C_6H_2(OH)_3^{1.2.3}CS_2H^4$. (MCh. **10**. 617—23. [4/7.*] Wien.) BODLÄNDER.

Zd. H. Skraup, *Notiz über das Phloroglucin.* Bei Benzoylierung des Phloroglucins mit Benzoylchlorid und Kalilauge (**89**. II. 443) hatte Vf. zwei für isomer angesehene Körper erhalten, die er nicht näher untersuchen konnte. Es stellt sich jetzt heraus, dafs der eine Diresorcintetrabenzoat ist, $C_{19}H_6(C_7H_5O_2)_4$, entstanden infolge einer Verunreinigung des Phloroglucins mit Diresorcin; Prismen, ll. in h., wl. in k. Bzl., F. 199°. Das aus reinem Diresorcin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Ggw. u. in Abwesenheit von Kalilauge erhaltene Prod. ist mit jenem identisch. Das andere Reaktionsprod. Phloroglucintribenzoat, $C_6H_3(C_7H_5O_2)_3$, bildet bei 173—174° schm. Tafeln oder Blätter; es ist in k. Bzl. ll., in h. wl., in A. wl., in W. unl., in k. Eisessig zl., in w. ll. Man kann die Bild. der beiden Benzoate zur Prüfung der Reinheit von Phloroglucin benutzen; man mischt 0,1 g Phloroglucin mit 5 ccm 10%iger NaOH u. und 0,3 ccm Benzoylchlorid, kocht, bis des letzteren Geruch verschwunden ist, filtriert l. in wenig h. Bzl.; die nach einiger Zeit ausfallenden Krystalle müssen bei Abwesenheit von Diresorcin den F. des Tribenzoats zeigen. Zur Reinigung des käuflichen Phloroglucins kocht man 1 Tl. mit 1 Tl. W., kühlt auf 60—70° ab, läfst 2 Tle. Kaliumhydrocarbonat bei dieser Temperatur darauf einwirken, vermischt, wenn das Prod. breiig geworden ist, mit 6—8 Tln. w. A., läfst unter Leuchtgasatmosphäre erkalten, filtriert das in A. gelöste Diresorcin ab, wäscht den Nd. mit A. und Ätheralkohol, verreibt ihn mit einer Mischung aus 2 Tln. konz. HCl und 2 Tln. W., bis sich keine CO_2 mehr entwickelt, filtriert, wäscht mit wenig k. W., kocht den noch feuchten Nd. mit W., bis alles gelöst ist und läfst krystallisieren. Man erhält so 50—60% des Ausgangsmateriales an reinem Phloroglucin. (MCh. **10**. 721—25. [18/7.*] Graz.) BODLÄNDER.

William H. Greene, *Über Aceto-m-nitrobenzoësäureanhydrid.* LIEBERMANN giebt an (B. **10**. 863), durch Zufügung von m-nitrobenzoësaurem Silber zu einem Überschusse von kaltem Acetylchlorid und Gieſsen des Prod. in W. die m-Nitrobenzoylessigsäure erhalten zu haben; in BEILSTEIN's organischer Chemie ist dasselbe Prod. als Acetyl-m-nitrobenzoësäureanhydrid beschrieben. In Wirklichkeit wird aber bei der von LIEBERMANN angegebenen Rk. nur m-Nitrobenzoësäure aus dem Silbersalze frei gemacht; F. 136—137°. Durch Einwirkung von m-nitrobenzoësaurem Natron auf Acetylchlorid und Extraktion des Prod. mit Ä., sowie durch Behandeln von m-nitrobenzoësaurem Silber mit dem Dampfe von Acetylchlorid und Extraktion mit Ä. entsteht das bei 45° schm. Aceto-m-nitrobenzoësäureanhydrid; dasselbe ist unl. in W. und wird bei längerer Einwirkung desselben zers. Auch bei Ggw. von A. oder W. in dem zur Extraktion dienenden Ä. tritt Zers. des Anhydrids ein. (AmCh. **11**. 414—15.) BODLÄNDER.

C. Etti, *Zur Chemie der Gerbsäuren I.* In seinen früheren Unterss. der Gerbsäuren aus der Rinde von Quercus Robur (MCh. **1**. 262) und Quercus pubescenz (MCh. **4**. 512) hatte Vf. die Gerbsäuren $C_{17}H_{16}O_9$, bezw. $C_{20}H_{20}O_9$ dargestellt, die in W. fast unl., keine Glykoside sind und nicht aus dem Tannin, sondern aus einer mit

diesem isomeren Verbb. von der Konstitution $C_6H_2(OH)_2.CO.C_6H(OH_3)CO_2H$, also einer Ketonsäure, hervorgegangen sind. Die Säuren geben beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 bei gewöhnlichem Druck keine Gallussäure, sondern unl. Anhydride, und erst bei 130—140° entsteht neben Anhydriden eine Spur Gallussäure. Daſs nicht beim Kochen bei gewöhnlichem Druck Gallussäure entsteht, schlieſst die Ggw. von Tannin, $C_6H_2(OH)_2.CO.C_6H_2.(OH)_2.O.CO_2H$, oder einen Säureäther $(C_6H_2[OH]_3CO)_2O$ aus; die Bildung von, wenn auch wenig, Gallussäure, bei 140° macht es unmöglich, daſs eine Pyrogallolanhydriddicarbonsäure, $(C_6H_2[OH]_2)_2O(CO_2H)_2$, vorliege. Es blieb also nur die Annahme der Konstitution einer Ketonsäure übrig. Inzwischen hat Vf. mehrere Gerbsäuren ähnlicher Beschaffenheit dargestellt und durch die Bildung von Phenylhydrazin- und Hydroxylaminverbb. die Ggw. der Carbonylgruppen direkt nachgewiesen. Es wurden dargestellt aus dem Holze der slavonischen Stieleiche die Säure $C_{16}H_{14}O_9$, aus einer Eichenrinde unbekannter Herkunft die Säure $C_{15}H_{16}O_9$, aus der Rinde der Rotbuche die Säure $C_{20}H_{22}O_9$ und aus Hopfenzapfen von Saaz die Säure $C_{22}H_{26}O_9$. Zur Darst. der Gerbsäuren wurde der wss. Auszug, indem die Säuren wahrscheinlich an Magnesium gebunden und dadurch in ll. Form enthalten sind, mit Säure als in W. fast unl. Ndd. niedergeschlagen und durch Behandlung mit A., A. und Ä. etc. gereinigt. Die aus dem Holze der slavonischen Stieleiche, bezw. aus dem von der Oakextraktcompany daraus dargestellten Extrakt gewonnene Gerbsäure $C_{16}H_{14}O_9$ wurde von der daneben darin enthaltenen Ellagensäure durch Lösen in 95%igem A. getrennt. Die Säure ist amorph, von braunroter Farbe, in W. und Ä. fast unl., in A. und Aceton ll., rötet Lackmus, verhält sich gegen $FeCl_3$ wie Gallussäure und giebt mit Bleiacetat einen gelblich weiſsen Nd. Nach der Fuchs'schen Methode (**89**. I. 284 und 313) mit Kaliumsulfhydrat ergab sich die Ggw. von nur einer Carboxylgruppe, mit Phenylhydrazin entstand die gelbgefärbte amorphe Verb. $C_6H_2(OCH_3)_2OH.C.N_2HC_6H_5.C_6H(OH)_2CO_2H$, mit Hydroxylamin gab die Magnesiumverb. der Säure die braune amorphe Verb. $C_{16}H_{15}NO_9$, beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 130—140° entstanden aufser Anhydriden aus 100 g Gerbsäure 2 g Gallussäure vom F. 238—240°. Daſs die Gerbsäure an Magnesium gebunden in dem wss. Extrakt vorhanden ist, wird durch einen aus MgO bestehenden Rückstand bei den Verbrennungen und dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs sie mit Magnesia ein neutrales ll. Salz $(C_{16}H_{13}O_9)_2Mg$, mehrere unl. basische Verbb. und ein ll. übersaures Salz, $(C_{16}H_{13}O_9)_2Mg + 2C_{16}H_{14}O_9$, giebt. Die Säure giebt für sich im Luftbade auf 130 bis 135° oder mit W. auf 100° erhitzt W. ab, das unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Während die unveränderte Gerbsäure im Zeisel'schen Apparat (MCh. **6**. 989) mit HJ gekocht Jodmethyl abspaltet, geben die Anhydride kein Jodmethyl ab. Es wurde durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 : 10) das Anhydrid $C_{32}H_{24}O_{16}$ gebildet; rotgefärbte, in W. unl., in A. ll. Verb., die mit KSH noch H_2S entwickelt, also nach Fuchs (l. c.) noch die Carboxylgruppe enthält. Beim Erhitzen der Gerbsäure mit H_2SO_4 im geschlossenen Rohr auf 140° entstehen zwei Anhydride, von denen das eine in 96%igem A. l. ist, mit KSH noch H_2S entwickelt, von dunkelroter Färbung ist und die Zus. $C_{32}H_{20}O_{14}$ hat. Das andere in h. A. unl. Anhydrid hat die Zus. $C_{32}H_{18}O_{13}$ und giebt mit KSH kein H_2S, enthält also nicht mehr die Carboxylgruppe. Die Konstitution wäre demnach:



doch ist wegen des veränderten Verhaltens gegen HJ anzunehmen, daſs ein Bindungswechsel der Methyle stattfindet. Der Nachweis zweier Methoxylgruppen in der Gerbsäure nach dem Zeisel'schen Verfahren gelang nicht, weil sich zwar eine krystallinische Silberverb. abscheidet, aber nur etwa die Hälfte der theoretischen Menge, wahrscheinlich infolge eines Stellungswechsels der Methoxyle. Wurde die Gerbsäure mit verd. HCl (2 : 3) 3—4 Tage auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht eine rein-

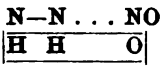
gelbe, in 5%igem A. l. Verb. der Formel $C_{15}H_{12}O_9$, die also eine Methoxylgruppe weniger enthält. Auch diese Verb. giebt nach der ZEISEL'schen Methode eine Silberverb.; wiewohl dessen Menge nicht die von der Theorie geforderte erreicht, ist doch durch seine Bildung die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen in der unveränderten Gerbsäure bewiesen. (MCh. **10**. 647—64. [11/7.*]. Wien. Lab. von v. BARTH.) BODL.

C. Chabrié, *Synthese aromatischer, sauerstoffhaltiger Selenverbindungen.* In einer früheren Arbeit (**89**. II. 407) hat Vf. O-freie Selenverbb. beschrieben, welche er nunmehr zu oxydieren versucht hat. Direkte Oxydation des Phenylselenürs $Se(C_6H_5)_2$ mit Salpetersäure, Permanganat etc. führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Vf. ließ alsdann das Dichlorhydrin der selenigen Säure bei Ggw. von Aluminiumchlorid auf Benzol einwirken und erhielt je nach den Verhältnissen das *Diphenylselenin*, oder dessen Chlorderivat. Ersteres $SeO(C_6H_5)_2$ ist eine gelbe, unter 65 mm bei 230° sd. Fl., D_{19}. 1,48, während das Chlorderivat $SeO.C_6H_5.C_6H_4Cl$ ein fester, weißer, fettglänzender und bei 94° schm., krystallisierter Körper ist. Unl. in W., l. in A., K. 230° unter dem Drucke von einigen Millimetern Brom. bei Ggw. von W. verwandelt das Diphenylselenin in das Br-Derivat, $SeO(C_6H_4Br)_2$, welches krystallinisch ist und bei 120° schm. Wasserstoffsuperoxyd, mit HCl vermischt und mit einem Luftstrome geschüttelt, giebt $SeO(C_6H_4Cl)_2$ oder $SeO.C_6H_5.C_6H_3Cl_2$, krystallinisch, in A. l., bei 159° schm. (Cr. **109**. 568—70. [7/10.*].) SACHSSE.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis symmetrischer Nitrophenylhydrazine der aromatischen Reihe.* Symmetrische Pikrylhydrazine erhält man auch durch Einw. von 1 Mol. Pikrylchlorid auf 1 Mol. salzsauren Salzes des aromatischen Hydrazins in alkoh. Lsg. bei gew. Temperatur nach der Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + X\text{-}NH.NH_2,\ HCl = X.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3 + 2HCl.$$

Diese Hydrazine haben keinen F. und zersetzen sich bei verschiedener Temp., z. B. je nach der Feinheit der Substanz. Vf. ist mit Unterss. über die Wandelbarkeit der symmetrischen aromatischen Nitrophenylhydrazine in der Wärme für sich, bei Ggw. von Luft und Sauerstoff, von Kohlensäure, ferner von Fll. beschäftigt, wobei die Zersetzungsprodd. studiert werden. Die Fll. wirken hierbei verschieden, u. zwar 1. nur wärmeführend, wohin gehören: W., wss. Salzsäure, Bzl. und wahrscheinlich reiner Eisessig. Hierbei reduzieren die beiden noch vorhandenen Hydrazinwasserstoffatome eine Nitro- zur Nitrosogruppe:



worauf dann weitere Reduktion eintreten kann. 2. können die Fll. die Nitrohydrazine zu Nitroazoverbb. oxydieren. Solche Fll. sind: Chromsäurelsg., Kaliumpermanganat, verd. Salpetersäure etc. 3. können Spaltungen eintreten, z. B. mittels wss. Laugen. 4. tritt oft tief gehende Reduktion ein, wie durch: Äthylalkohol, Methylalkohol, Ameisensäure, Aceton, wahrscheinlich Essigsäure etc. So liefert das Trinitrohydrazobenzol beim Kochen mit a) *Äthylalkohol* wahrscheinlich Dinitrosonitroazobenzol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_2(NO)_2.NO_2$, (F. 219—220°, gelb), b) mit *Methylalkohol* dasselbe Prod., c) mit *Ameisensäure* ein Gemisch zweier Körper (F. 225° u. F. 233°), d) mit *Aceton* beim Erhitzen in Röhren auf 120° ebenfalls Dinitrosonitroazobenzol (F. 218°). 5. sollen durch Erhitzen mit organischen Basen (Anilin, Toluidin etc.) die Nitrohydrazine in Nitronitrosoazoverbb. und Polyazoverbb. übergeführt werden. (Jpr. **40**. 264—70. 18/9. [12/8.] Freiberg i. B. Univ.-Lab.) WACHTER.

Alb. Deninger, *Einwirkung von nascierender salpetriger Säure auf verschiedene Amine, sowie phenolartige Körper.* Durch Erwärmen eines Rk.-Gemenges von 3 Mol. Natriumnitrit (ca. 300 g. in 100 ccm W.) und 1 Mol. Anilin (10 g.) erhält man ein Gemenge von o- und p-Nitrophenol, neben harzigen Prodd. Vor der Diazierung wird unter 15° abgekühlt, hierauf das Nitriumnitrit zugegeben, die Lsg. in kochendes

W. gestellt und sofort kochende verd. Schwefelsäure (50 ccm auf 50 ccm W.) so schnell hinzugegossen, als es die heftige Rk. erlaubt. Die o-Verb. (Ausbeute 4,7 gr.) wird mit W.-Dämpfen abdestilliert und die p-Verb. (Ausbeute 3,3 g.) aus der zurückbleibenden M. durch Umkrystallisieren gewonnen. Die Ausbeuten an Nitrophenolen schwanken je nach der Konzentration, dem Säuregehalt u. der Art der Geschwindigkeit der Zerlegung. Nach Vf. wird wahrscheinlich die Diazoverb. nitriert und dann zersetzt. — Auf gleiche Weise o-Toluidin behandelt, erhält man durch Dest. mit W.-Dämpfen o-Nitrokresol, $CH_3.OH.NO_2$, 1. 2. 3. (F. 68—69°), und *p-Nitrokresol* 1. 2. 5. (F. 96°), wobei jedoch die doppelte Menge W. wie beim Anilin angewendet wird. — p-Toluidin liefert bei dieser Rk. o-Nitrokresol (F. 33—34°) in guter Ausbeute unter Anwendung etwas verdd. Lagg. — p-Tolidin u. p-Benzidin, bei welchen die p-Stelle ebenfalls besetzt ist, liefern in fast theoretischer Ausbeute Dinitrodikresol, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(OH)_2$ (F. 270°, hellgelbe Nadeln), u. Dinitrodiphenol (F. 260°). — Die Naphtylamine liefern, auf gleiche Weise behandelt, viel Dinitronaphtol, aber auch geringe Mengen von Mononitronaphtolen. So wurde aus α-Naphtylamin beim raschen Erhitzen das β-Nitro-α-naphtol (F. 128°), bei langsamer Rk. das α-Nitro-α-naphtol (F. 164°) und aus β-Naphtylamin das α-Nitro-β-naphtol erhalten. — Sulfanilsäure und o-Toluidinsulfonsäure liefern, da die p-Stellungen besetzt sind, in glatter Rk. aber geringer Ausbeute die entsprechenden Phenole. — Hinsichtlich der Einw. nascierender salpetriger Säure auf Phenole, wurden Salicylsäure und deren Ester und p-Phenolsulfonsäure untersucht und hierbei bei ersterer Nitrosalicylsäure (F. 228°), bezw. deren Ester unter Anwendung von Eisessiglsg. erhalten. Die p-Phenolsulfonsäure lieferte hellgelbe Krystalle (Zersetzungspunkt etwa 150°), welche beim Kochen mit W. etc. Umwandlungen erfahren, was von MANGNER weiter untersucht wird. (Jpr. **40**. 296—302. 18/9. [Juli.] Leipzig.) WACHTER.

Ira Remsen und **W. M. Burton**, *Über die Wirkung verdünnter Säuren auf Benzoësäuresulfinid und Untersuchung des Handelssaccharins.* Benzoësäuresulfinid geht beim Kochen mit verd. HCl zuerst in o-Sulfaminsäure über, u. aus diesem entsteht bei weiterer Behandlung mit HCl saures o-sulfobenzoësaures Ammon nach den Gleichungen:

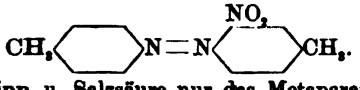
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix},$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_4\end{matrix}.$$

Die Umwandlung des Benzoësäuresulfinids in das saure Ammonsalz erfolgt am schnellsten — in 30 Minuten — beim Kochen mit verd. HCl von 1 : 8 bis 1 : 10. Die neben dem Benzoësäuresulfinid in dem Saccharin des Handels noch vorkommenden p-Sulfaminbenzoësäure und saures o-sulfobenzoësaures Kali werden beim Kochen mit HCl nicht angegriffen. Zur Untersuchung des Saccharins kocht man deshalb etwa 2 g mit 100 ccm verd. HCl am Rückflufskühler eine Stunde lang, dampft das Prod. bis auf 15 ccm ein, läfst abkühlen, sammelt die sich dabei in glänzenden Tafeln ausscheidende p-Sulfaminbenzoësäure auf gewogenem Filter, wäscht mit k. W., trocknet sie bei 80° und wägt. Filtrat und Waschwasser dampft man zur Trockne ein und wägt den Rückstand, behandelt ihn dann mit konz. H_2SO_4, glüht und wägt das erhaltene Kaliumsulfat. Da Kalium in Form des sauren o-sulfobenzoësauren Kalis im Saccharin enthalten ist, kann man aus der Menge des Kaliumsulfats die des o-sulfobenzoësauren Kalis und aus der Differenz gegen die Gesamtmenge des Eindampfungsrückstandes die des sauren o-sulfobenzoësauren Ammons, resp. des Benzoësäuresulfinids, aus dem es entstanden ist, berechnen. Von 2 Proben Saccharin des Handels wurden je 5 Analysen gemacht, deren Ergebnisse bei den einzelnen Proben für das Sulfinid von 42,18%—43,80%, bezw. 47,95%—48,65% schwanken.

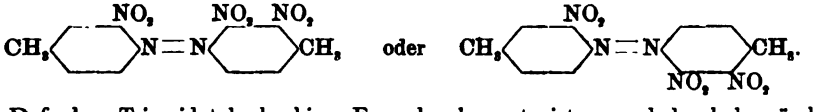
Da das Saccharin des Handels also weniger als 50% des eigentlichen Süfsstoffs enthält, so ist es auch nicht richtig, zu sagen, dafs das Handelssaccharin 300 mal so süfs sei als Rohrzucker; man kann ihm nur einen 125—150 mal so grofsen Süfswert zusprechen. (AmCh. **11**. 403—8,) BODLÄNDER.

J. V. Janovsky, *Studie über Axo- und Axoxytoluole.* (Siehe C. **89**. II. 34.) 2. *Mitteilung.* Das *Mononitroazotoluol*, $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$ (F. 80°, asymmetrische, orangerote Krystalle), erhalten aus p-Azotoluol und Salpetersäure (d = 1,43) bei unterhalb 30° C., wird durch Zinn u. Salzsäure zu zwei Hydrochloraten reduziert, aus welchen die Basen p-Toluidin (F. 43—44°) u. β-Toluilendiamin (F. 86°), welch' letztere Verb. zum Vergleiche vom Vf. u. R. REIMANN von p-Toluidin ausgehend dargestellt wurde, erhalten wurden. β-Toluilendiamin, $C_6H_3.CH_3^1.NH_2^3.NH_2^4$ (F. 88°), färbt sich u. a. zum Unterschied von der α-Verb. mit Eisenchlorid sofort bordeauxrot, mit Kaliumnitrit nicht. Aus diesen Reduktionsprodd. ergiebt sich für das Mononitroazotoluol (F. 80°) die Struktur:

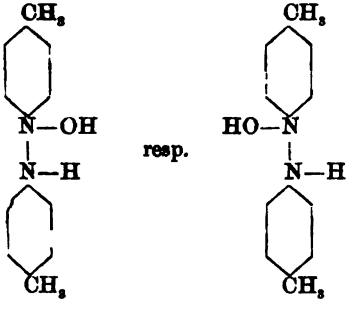


Das *Dinitroazotoluol* (F. 114°), erhalten durch Nitrieren des p-Azotoluols mit 1,51 Salpetersäure, liefert beim Abbau mit Zinn u. Salzsäure nur das Metaparatoluilendiamin u. besitzt sonach die Formeln:

Sowohl das in gelben Nadeln (F. 138°), als auch das asymmetrisch krystallisierende (F. 189°) Trinitroazotoluol liefern dieselben Reduktionsprodd., u. zwar m-p-Toluilendiamin und nur ein Triamidotoluol, $C_6H_3.CH_3^1.NH_2^2.NH_2^3.NH_2^4$, weshalb nur Ortsisomerie angenommen werden kann, und daher folgende Formeln aufgestellt werden:

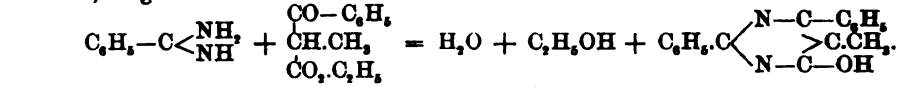


Dafs dem Triamidotoluol obige Formel zukommt, ist u. a. dadurch begründet, dafs es kein Eurhodin liefert. — Die in einer früheren Abhandlung (**89**. II. 34) erwähnten durch Reduktion des p-Nitrotoluols entstandenen stereometrisch isomeren Azoxytoluole liefern mit alkoholischer Zinnchlorürlsg. Hydroverbb. von folgender wahrscheinlicher Konstition:

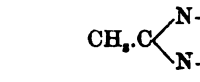


von welchen die eine aus der α-Verb. gewonnene in blafsgelben Nadeln (F. 67°), die andere aus der β-Verb. erhaltene in blafsgelben Krystallen (F. 70°) krystallisiert. Beide Azoxytoluole liefern beim geeigneten Behandeln mit Brom, resp. Salpetersäure (D. 1,42) verschiedene Bromide, resp. Nitroverbb.; läfst man aber Eisessig u. Brom länger auf β-Azoxytoluol einwirken, so findet eine Umlagerung in die α-Verb. statt. Ebenso liefern beide Azoxytoluole mit rauchender Salpetersäure ein einziges Trinitroderivat, und sind dieses Verhältnisse, welche bis jetzt nur bei stereochemischen Isomerien gefunden wurden, welche wohl auch hier vorhanden sind. (SWi. **98**. II. Sep. 1—17. 21/6. Reichenberg.) WACHTER.

R. v. Meyer, *Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine).* Die Konstitution des Amidomethyldiphenylmiazins (Fig. 168° und nicht 172°) und des Oxymethyldiphenylmiazins (F. 250° und nicht 256°) ist durch SCHWARZE, welcher das erstere durch Einw. von Natrium, bezw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Cyanäthyl und die Oxyverb. durch Kondensation von Benzamidin und Methylbenzoylessigäther erhielt, aufgeklärt:



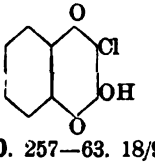
Letztere Verb. geht mittels alkalischer Kaliumpermanganatlsg. durch Oxydation der Methylgruppe in Carboxyl in das *Oxycarboxyldiphenylmiazin* (F. 236° unter CO_2-Entwickelung, gelbliche Prismen) über, welches seinerseits beim Erhitzen (250°) unter Kohlensäureabspaltung das *Diphenyloxypyrimidin* (F. 280,5°; nach PINNER F. 284°) liefert. Schliefslich bemerkt Vf., dafs SCHWARZE das *Methyläthylmethylmiazin* (P. 167,5°)



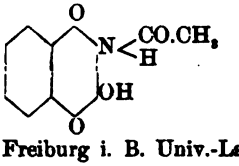
aus Acetamidin u. Propionylpropionäther dargestellt hat, welche Base mit der aus Kyanmethäthin erhaltenen Oxybase (F. 150°) isomer ist, so dafs diese letztere, wie Vf. schon früher vermutete, das *Oxydiäthylmiazin* ist. (Jpr. **40**. 303—304. 18/9. [August.] Leipzig.) WACHTER.

Fr. Kehrmann, *XXXVII. Untersuchungen über den Einfluſs von Natur und Stellung gewisser Atome und Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffes durch die Isonitrosogruppe.* Indem hinsichtlich des Einflusses der Halogenatome u. der Alkylreste auf die Ersetzbarkeit des Sauerstoffes im p-Chinon durch die Isonitrosogruppe auf den vom Vf. während der Naturforscherversammlung in Heidelberg gehaltenen Vortrag (**89**. II. 670) verwiesen wird, sei den dortigen Ausführungen hinzugefügt, dafs nach der grofsen Anzahl der untersuchten Verbb. die Allgemeingiltigkeit der ausgesprochenen Gesetzmäfsigkeit als erwiesen betrachtet werden kann. Beizufügen ist noch, dafs die trisubstituierten Chinone ebenfalls nur Monoxime, und zwar um so leichter geben, je mehr Alkylreste und je weniger Halogenatome im Molekül sind. Nicht gelang es, die Monoxime der Trihalogenchinone zu fassen, während die Monohalogenthymochinone glatt oximiert werden. Die m-Dihalogentoluchinone geben leicht aber wenig beständige Oxime. Die zweite Frage: „Bis zu welchem Grade kann der gleiche Einfluſs auch von anderen Atomen oder Atomgruppen ausgeübt werden?“ studierte Vf. zunächst an den Oxychinonen und wurde gefunden, dafs sich die letzteren in ihrem Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin den halogenierten und alkylierten Chinonen vollkommen anschliefsen, dafs sich jedoch bei Anwendung alkalischen Hydroxylamins Abweichungen zeigen, welche einer eingehenden Untersuchung bedürfen. So liefern nach R. NIETZKI u. FR. SCHMIDT das p-Dioxychinon leicht ein Dioxim, nach v. KOSTANECKI das β-Oxy-α-naphtochinon leicht ein Monoxim. Nicht reagieren die Chloranilsäure, Nitranilsäure, Chlornitro-p-dioxychinon u. a., welche nur Salze geben; auch Tetroxychinon wird bei dieser Rk. in der Kälte nicht verändert, in der Wärme aber zers. Chloroxy-α-naphtochinon (I), Acetamidooxynaphtochinon (II) und Amidooxynaphtochinon (III) lieferten in alkal. Lsg. Monoxime, was, da sie vollständig substituierte Chinone sind, als eine Ausnahme erscheint. Vf. gedenkt, auf letzteres zurückzukommen.

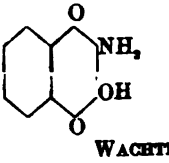
I



II



III



(Jpr. **40**. 257—63. 18/9. [12/8.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WACHTER.

Samuel C. Hooker u. **W. H. Greene**, *Über die Konstitution der Lapachosäure und ihrer Derivate. (Vorl. Mitt.)* (AmCh. **11**. 393—98. — C. **89**. II. 658.) BODL.

E. Lippmann u. **F. Fleissner**, *Über Alkylierung von o-Oxychinolin.* Behandelt man o-Oxychinolin mit Jodmethyl, so entsteht die Verb. $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3J + HJ + 2H_2O$. Dieselbe krystallisiert triklin (JOLLES) a : b : c = 1,31863 : 1 : 0,57758, ξ 119° 6′ 29″, η 98° 53′ 38″, ζ 82° 35′ 20″, ist in w. W. ll., in k. W. wl., in A. swl. u. in Ä. unl. Ein Jodatom läfst sich leicht durch NH_3, Soda etc. abspalten, das zweite nur durch Silberoxyd. Es hat also nicht lediglich Anlagerung von Jodmethyl an den N im Pyridinring stattgefunden, sondern in einem Molekül des entstandenen Jodmethylats erfolgt Wanderung der Methylgruppe an den Sauerstoff. und das entstandene Jodhydrat des Methoxychinolins geht mit unverändertem Jodmethylat eine molekulare Verb. ein. Durch Kochen des Körpers mit AgCl entsteht das Chlorhydrat, $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3Cl + HCl + 5H_2O$; dieses giebt mit Platinchlorid die Verb. $C_{20}H_{16}N_2O_2 + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Versetzt man das Jodhydrat mit NH_3 oder Soda, so entsteht das orangerote, in k. W. wl., in w. W. ll., in A. unl. Methoxychinolinoxychinolinjodmethylat, $C_{20}H_{19}N_2O_2J$, welches, mit Jodmethyl unter Druck erhitzt, das Jodmethylat, $C_9H_6NCH_3OCH_3J + C_9H_7NOCH_3J$, giebt. Wird die Verbindung $C_{20}H_{19}N_2O_2J$ mit Silberoxyd behandelt, so entsteht das Methoxychinolinoxychinolinammoniummethylhydrat, $C_{20}H_{20}N_2O_3$; kleine, alkal., zerfliefsliche Krystalle, die sich in Chlf. mit blauvioletter Farbe lösen. Bei Einw. von nascierendem Wasserstoff auf das Jodid des Methoxychinolinoxychinolinjodmethylats entstand Kairin; es gelang aber nicht, das nach der Gleichung: $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3J + HCl + 8H = C_9H_{10}NCH_3O + C_9H_9HONCH_3HCl + HJ$ daneben erwartete Tetrahydromethoxychinolin zu erhalten. Auch gelang es nicht, den freien Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch einen Alkylrest oder Säurerest zu substituieren.

Das ebenso wie die analoge Methylverb. dargestellte Äthoxychinolinoxychinolinjodäthylat wurde nicht isoliert; das Reaktionsprod. von o-Oxychinolin mit Äthyljodid gab mit Kali die in roten Nadeln krystallisierende bei 202° schm. Verb. $C_{22}H_{22}N_2O_2J$, mit AgCl das Chlorid $C_9H_6OC_2H_5N + C_9H_7NOC_2H_5Cl + HCl$, welches sich mit Platinchlorid zu dem Körper $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ verband. Auch aus der Äthylverb. konnte nicht neben dem Kairin analogen Äthyloxychinolintetrahydrür das Hydroäthoxychinolin erhalten werden. (MCh. **10**. 665—72. [11/7.*] Wien.)
BODLÄNDER.

Otto Srpek, *Zur Kenntnis der hydrierten Chinolinderivate.* Bei Reduktion der Chininsäure mit Zinn und HCl entsteht das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure, $C_{11}H_{13}NO_3 + HCl$; F. 205—206°; bildet schwachgefärbte, kleine Nadeln, ll. in A. u. W., stark reduzierend. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die bei 240 bis 241° schm. Acetotetrahydrochinonsäure, $C_{11}H_{12}(C_2H_3O)NO_3$. Durch ihre Bildung ist die Ggw. einer Imidgruppe in der reduzierten Chininsäure bewiesen, die nur durch Lag. einer doppelten Bindung im Pyridinkern enthalten sein kann; es sind also mindestens zwei, wahrscheinlich aber alle vier Wasserstoffatome im Pyridinkern angelagert. Durch Bromierung des Chlorhydrats der Tetrahydrochininsäure entsteht der bei 233° schm. Körper $C_{10}H_9Br_2NO$, welcher mit dem von SKRAUP (MCh. 1885. 772) aus Thallin erhaltenen Tribromchinanisol identisch ist. Bei Bromierung von Thallin entsteht neben diesem Körper das bei 218° schm. Tribromoxychinolin. Letzteres bildet sich auch unter Austritt einer Methylgruppe bei Verseifung des Tribromchinanisols durch Erhitzen mit HCl auf 150°.

Bei Oxydation mit konz. NHO_3 liefert das Tribromchinanisol die bei 182° schm. Monobrompyridinmonocarbonsäure, $C_5H_2BrNCOOH$, identisch mit der von CLAUS u. COLLISHONN (B. **9**. 2768) durch Erhitzen der Monobromcarbonpyridinsäure erhaltenen Bromnikotinsäure. Bei Oxydation des Tribromoxychinolins mit Kaliumpermanganat

bildet sich eine bei 165° unter Zersetzung schm. Monobrompyridindicarbonsäure, $C_5H_2BrN(COOH)_2 + H_2O$, welche mit der von Claus und Collischon (B. 10. 2768) bei Oxydation von Monobromchinolin erhaltene Monobrompyridindicarbonsäure identisch ist. Sowohl Bromchinanisol als Tribromoxychinolin enthalten demnach ein Bromatom im Pyridinkern, und zwar in der γ-Stellung; die beiden anderen Bromatome sind wahrscheinlich im Benzolkern angelagert. Beim Schmelzen der Brompikotinsäure mit Ätzkali entsteht eine bromfreie Säure, die ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte, und ein bei 148° schm. Körper, der wahrscheinlich mit dem von Lieben und Haitinger (B. 16. 1261) und von Ost (Jpr. 29. 65) erhaltenen γ-Oxypyridin identisch ist. Auch bei *Reduktion* des Tribromoxychinolins mit Zinn und HCl werden zwei Bromatome abgespalten, und es entsteht der bei 238° schm. Körper $C_6H_3(OH)C_5H_3BrNH + HCl$. Das durch Wasserstoff nicht angegriffene Bromatom hat wahrscheinlich seinen Sitz im Pyridinkerne. (MCh. 10. 701—20. [18/7.*] Graz. Lab. von Skraup.) Bodländer.

J. Herzig, *Studien über Quercetin und seine Derivate.* Aus nach den Vorschriften von Liebermann und Hörmann verarbeiteten Kreuzbeeren erhielt Vf. nicht reines Xanthorhamnin. Die bei der Verseifung des Acetylprod., welches durch Zersetzen des Glykosides mittels verd. Schwefelsäure und Acetylieren des ausgeschiedenen Farbstoffs erhalten worden war, erhaltenen Zahlen lagen in der Mitte zwischen denen des Acetylquercetins und Acetylrhamnetins. Die Vermutung, daſs hier ein Monomethylderivat des Quercetins vorliegen könne, schien bestätigt, indem der Körper ein vollkommen einheitliches Äthylderivat (F. 100—102°) und ein Acetylderivat (F. 140—142°) liefert. Trotzdem liegt nur eine Verb. von Quercetin und Rhamnetin vor, in welch letztere der aus dem Acetylderivat wieder gewonnene Farbstoff getrennt werden kann. Die Konstanz des F wird dadurch bewirkt, daſs auch die Äthylderivate des Quercetins und Rhamnetins eine molekulare Doppelverb. liefern, welch letztere Vf. auch künstlich herstellte. Da Vf. auch Kreuzbeeren verarbeitet hatte, welche direkt und leicht krystallisiertes Xanthoramnin lieferten, so ergiebt sich sonach, daſs die Kreuzbeeren entweder das Glykosid des Rhamnetins oder eine lose molekulare Verb. eines Glykosids des Quercetins und Rhamnetins enthalten. Schützenberger's α-Rhamnetin wäre nach diesen Unterss. mit Rhamnetin und das β-Rhamnetin mit Quercetin identisch. Hinsichtlich der Nomenklatur schlägt Vf. vor, das eigentliche Glykosid des Rhamnetins nach Liebermann und Hörmann mit *Xanthorhamnin*, die Doppelverb. aber mit *Rhamnin* zu bezeichnen, so daſs also das erstere nur Rhamnetin liefert, während aus Rhamnin ein Prod. erhalten wird, welches sich durch A. in Rhamnetin und Quercetin trennen läſst. (MCh. 10. 561—67. 25/8. Wien. K. Akad. d. Wissensch. a. d. Univ.-Lab. von Prof. v. Barth.) Wachter.

E. M. Arndt, *Beitrag zur Kenntnis der Cocablätter.* Vf. behandelte vom Cocain befreite Cocablätter mit verd. Kalilauge und erhielt bei Destillation des Gemisches einen neutral reagierenden Körper, der mit Alkaloidreagenzien keine Trübungen oder Fällungen, mit Bleiessig aber einen Nd. giebt und Permanganat und Fehling'sche Lsg. reduziert. Vf. glaubt, daraufhin die Ansicht aussprechen zu dürfen, daſs der das Cocain in den Cocablättern begleitende Körper, das Hygrin (vgl. 87. 1203. 1406; 88. 45. 482; 89. I. 540), nicht eine Base, sondern ein Kohlehydrat (!), vielleicht ein Glykosid sei. (PZtg. 34. 624.) Bodländer.

E. M. Arndt, *Verhalten der Cocainsalze gegen Goldchlorid und Ameisensäure.* Reines Cocaïn giebt beim Kochen mit Auro-Natriumchlorat u. Ameisensäure schwach violette Färbung, salzsaures stark Rosafärbung, salicylsaures bleibt beim Kochen farblos und nimmt erst nach dem Erkalten schwach violette Färbung an; aus bromwasserstoffsaurem Cocaïn scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid und Ameisensäure Brom aus. (PZtg. 34. 625.) Bodländer.

Richard Firbas, *Über die in den Trieben von Solanum tuberosum enthaltenen Basen.* (MCh. **10**. 541—60. 25/8. [23/5.] Wien. K. Akad. d. Wissensch. — C. **89**. II. 369.) WACHTER.

H. Strache, *Über Oxydationsprodukte des Chinoïdins.* Bei Oxydation der bei der Darst. des Chinins gebildeten harzigen Nebenprodd. des sog. Chinoïdins mit konz. HNO_3 wurden erhalten 9,1% Pyridintricarbonsäure, 4,9% Cinchomeronsäure, 4,3% Cinchoninsäure, eine Nitrochinolinmonocarbonsäure, aus deren chlorwasserstoffsaurem Salze das *ana*-Nitrochinolin von LA COSTE (B. **16**. 669) entsteht, u. amorphe Massen. Bei Oxydation von Chinin mit HNO_3, nach der Methode von WEIDEL u. SCHMIDT (B. **12**. 1146), wurde eine Ausbeute von 44,2% Cinchomeronsäure erhalten, während theoretisch bei Bildung von 1 Molekül Cinchomeronsäure aus einem Molekül Chinin 51,4%, bei Bildung von 2 Molekülen 102,8% entstehen müfsten. Vf. glaubt, dafs 2 Moleküle aus einem Molekül Chinin gebildet werden. (MCh. **10**. 642—46. [11/7.*] Wien. Lab. von BARTH.) BODLÄNDER.

Guido Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins.* CLAUS u. EDINGER (**89**. I. 131) hatten gegen die unter des Vf's. Leitung angestellte Arbeit von STRANSKY (**88**. 1466) den Vorwurf erhoben, es wäre dieselbe nur eine Wiederholung der von CLAUS und HUETLIN (B. **18**. 1579) vorgenommenen Unterss. In Wahrheit haben aber CLAUS und HUETLIN keine analytische Bestimmung bei ihren Beobachtungen mitgeteilt, sondern nur angegeben, dafs die beim Kochen mit Kalilauge aus Alkylhalogenadditionsprodd. des Papaverins sich abspaltenden Basen verschieden sind von den isomeren additionellen Abkömmlingen des Paperins. STRANSKY hat wohl krystallisierende Basen u. eine Reihe von deren Salzen beschrieben u. seine Angaben durch zahlreiche Analysen belegt. Auch haben die von CLAUS und HUETLIN ausgeführten Analysen von Papaverinderivaten Zahlen ergeben, die zu einer falschen Formel führten, u. irrtümliche Angaben über F. u. Krystallwassergehalt mehrerer Verbb. gemacht, welche Vf. richtig gestellt hat (MCh. **6**. 692). CLAUS u. HUETLIN haben nach ihren eigenen Angaben nur Schmieren erhalten, aus denen sie keine krystallinischen Produkte darstellen konnten, während STRANSKY mit reinen gut krystallisierenden Körpern arbeitete. Zur Kontrolle von STRANSKY's Arbeiten hat Vf. dessen Versuche wiederholt. Er fand, was STRANSKY zu berichten unterlassen hatte, dafs in der That die Platindoppelsalze der beim Behandeln von Alkylhalogenadditionsprodd. von Papaverin mit Kalilauge entstehenden Körper krystallwasserhaltig sind, während die der direkt erhaltenen Additionsprodd. von Krystallwasser frei sind. Ferner werden die Additionsprodd. durch NH_3 nicht ausgeschieden, die durch Kalilauge aus ihnen entstehenden Basen werden in konz. Lsg. durch NH_3 ausgeschieden. Scheinen sich so die Angaben von CLAUS und EDINGER zu bestätigen, dafs durch Kalilauge eine Umlagerung jener Additionsprodd. bewirkt werde, so gab andererseits die Vergleichung des Bromwasserstoffsalzes der einen jener Basen des Äthylpapaveriniumoxydes mit dem Papaverinäthylbromid völlige Identität beider. Auch aus Lsgg. des Papaverinäthylbromids wird die Base durch NH_3 ausgeschieden, F. ist identisch, und die krystallographische Untersuchung die v. FOULLON an den beiden Bromiden ausführte, bestätigte die Übereinstimmung beider.

Beim Kochen der Alkylhalogenadditionsprodd. des Papaverins mit Kalilauge tritt eine flüchtige Base auf; dieselbe wurde aufgefangen und erwies sich als Äthylamin. Daneben entstand eine stickstofffreie Substanz $C_{19}H_{18}O_5$ oder $C_{19}H_{20}O_5$ vom F. 180 bis 181°, die in W. unl., in h. A. wl. ist. Die Substanz enthält also ein C weniger u. ein O mehr als das Papaverin. Die Anzahl der Methoxylgruppen war, wie sich bei Unters. nach dem BENEDICT-ZEISEL'schen Verfahren ergab, unverändert. Der Körper ist leicht oxydierbar, giebt mit $FeCl_3$ und mit Ferricyankalium violblaue bis indigo-

blaue Farbe, reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalisches Silbernitrat. Ein noch nicht näher untersuchter, bei der gleichen Rk. entstehender, bei 240° schm. Körper giebt ähnliche Farbenreaktionen. Die Unters. beider Prodd. wird fortgesetzt. (MCh. **10**. 673—91. [18/7.*] Wien.) BODLÄNDER.

G. Goldschmidt u. **H. Strache**, *Zur Kenntnis der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure.* Die Papaverinsäure, $C_{16}H_{13}NO_7$, krystallisiert aus W. mit einem Molekül H_2O, giebt dasselbe aber schon bei längerem Liegen an der Luft ab. Ihr Ketoxim hat die Zus. $C_{16}H_{14}N_2O_7$ u. F. 154—157°. Die Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}NO_5$ entsteht beim Schmelzen der Papaverinsäure; ihr Calciumsalz $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ca$ krystallisiert ebenso wie das Bariumsalz mit 4 W. Mit HCl giebt die Pyropapaverinsäure die Verb. $C_{15}H_{13}NO_5HCl + H_2O$; orangerote Nadeln, welche bei 130° W. u. HCl verlieren. Die Phenylhydrazinverb. der Pyropapaverinsäure, $C_{15}H_{13}NO_4{=}C_6H_8N_2$, bildet kleine gelbe Prismen, welche bei 210° zu erweichen beginnen u. sich bei 223° unter Aufschäumen zers.; mit HCl entstehen dunkelrote Prismen der Zus. $C_{15}H_{13}NO_4{=}C_6H_8N_2.HCl$. Mit Hydroxylamin giebt die Pyropapaverinsäure das bei 226° schm. in farblosen Nadeln krystallisierende Ketoxim, $C_{15}H_{14}N_2O_5$, welches mit HCl zu der in citronengelben Nadeln krystallisierenden Verb. $C_{15}H_{14}N_2O_5.HCl + H_2O$ vereinigt; die Verb. zers. sich in W., bleibt in verd. HCl beständig und giebt bei 105° W. und HCl ab. (MCh. **10**. 692—700. [18/7.*] Wien.) BODLÄNDER.

Zd. H. Skraup, *Über das Kynurin.* Wie bei der Oxydation des Cinchonins (**88**. 1485) entsteht auch bei der des Cinchonidins Kynurin, nicht aber aus Chinin. Das Kynurin ist ein Oxydationsprod. der Cinchoninsäure u. kann aus dieser, wenn auch schwierig, doch bequemer als aus Hundeharn dargestellt werden. Man oxydiert mit Chromsäure und erhält 10% von der angewandten Säure als Kynurin; F. 201°, des Chlorhydrats erst 110—115° und dann nach später eintretendem Erstarren 187°. Die Entstehung einer Oxycarbonsäure des Chinolins aus der Cinchoninsäure als Zwischenprod. der Bildung von Kynurin konnte nicht nachgewiesen werden. Man erhält aus dem Kynurin durch Erhitzen mit $POCl_3$ und PCl_5 ein Chlorchinolin, C_9H_6ClN, vom F. 34°; welches von dem bei 38° schm. α-Chlorchinolin verschieden ist. Ob das Kynurin β- oder γ-Oxychinolin ist, konnte nicht festgestellt werden. (MCh. **10**. 726–31. [18/7.*] Graz.) BODLÄNDER.

Zd. H. Skraup und **D. Wiegmann**, *Über das Codeïnmethyljodid.* Die Angabe der Vff. (**89**. I. 719), daſs beim Erhitzen von Morphin mit alkoholischer Kalilauge als einziges flüchtiges Prod. nur Äthylmethylamin auftritt, wurde durch weitere Versuche bestätigt. Inzwischen hat auch KNORR seine frühere irrtümliche Angabe (**89**. I. 289), daſs dabei Dimethylamin auftritt, dahin berichtigt (**89**. I. 843), daſs in der That Äthylmethylamin abgespalten wird. (MCh. **10**. 732—33. [18/7*.] Graz.) BODL.

Physiologische Chemie.

A. Löwy, *Über den Einfluſs der Abkühlung auf den Gaswechsel des Menschen.* Nachdem erkannt war, daſs der Mensch, ebenso wie eine Reihe höherer Tiere, trotz allen Wechsels der Umgebungstemperatur sich eine fast konstante Temperatur seines Körpers bewahrt, entstand die Frage, wodurch diese Konstanz bedingt sei, entweder durch Änderung in der Wärmeabgabe oder in der Wärmeproduktion. Das Verfahren, nach welchem Vf. diese bis jetzt in verschiedener Weise beantwortete Frage zu lösen suchte, beruhte auf der Unters. der ausgeatmeten Luft bezüglich ihres O- und CO_2-Gehaltes. Es wurde somit die Wärmeproduktion bestimmt. Die Versuchspersonen, 16 an der Zahl, wurden in kühleren Zimmern, bezw. Bädern einer niederen Temperatur ausgesetzt, wobei in jedem Falle genau auf das Vorhandensein bemerkbarer Muskelspannungen und Zittern geachtet wurde.

Was zunächst die normale Atmung des Menschen anlangt, so konnte Vf. den Satz bestätigen, daſs die kräftigsten, muskulösesten, an die schwerste Arbeit gewöhnten Menschen, auf das gleiche Körpergewicht bezogen, gröſseren O-Verbrauch hatten, als muskelschwächere, daſs magere unter denselben Verhältnissen einen höheren hatten, als fette. Wir lassen einige Angaben mit kurzer Charakteristik der betreffenden Versuchspersonen hier folgen: 25 Jahre, fettarm, sehr muskulös, 5,36 ccm pro kg und Minute; 39 Jahre, kräftig, 5,14 ccm; 55 Jahre, wenig muskulös, 3,93 ccm; 41 Jahre, mäſsig muskulös, 3,66 ccm; 53 Jahre, fettreich, 3,33 ccm; 34 Jahre, sehr fettreich, Brustumfang 124 cm, Bauchumfang 126 cm, verbrauchte 3,1 ccm, der niedrigste Wert, der bisher beim Gesunden beobachtet wurde.

Bei den Kälteversuchen blieb der Sauerstoffverbrauch konstant in 36,3% der Fälle, er sank in 16,3% und stieg in 47,3%. Die Wärmeentziehung war dabei eine so starke, daſs sie Kühle der Oberfläche, Kältegefühl und meist auch ein Sinken der Eigentemperatur hervorbrachte. In allen denjenigen Fällen, in welchen der O-Verbrauch gleich blieb oder in der Kälte sank, bestand trotz mehr oder minder groſsen Kältegefühles und in der Mehrzahl der Fälle des Sinkens der Körpertemperatur volle körperliche Ruhe. Es war weder Zittern, noch Muskelspannung wahrzunehmen. Anders bei denjenigen Versuchen, bei denen die Oxydationen eine Zunahme erfuhren.

Gleicher Sauerstoffverbrauch ist nicht ohne weiteres ein Beweis, daſs die Zersetzungsprozesse sich nicht geändert haben. Ein gleich groſser Sauerstoffverbrauch kann mit bezug auf die Wärmebildung verschiedenwertig sein, da er zur Oxydation von Stoffen verwertet werden kann, welche ein verschiedenes kalorisches Äquivalent besitzen. Aber mit dieser Verschiedenheit geht auch wieder das Verhalten des respiratorischen Quotienten Hand in Hand, und aus seinem Gleichbleiben kann man zurückschlieſsen, daſs das eine Mal dieselben Stoffe zur Verbrennung gelangten, wie das andere Mal. Bei Konstantbleiben des respiratorischen Quotienten und gleich hohem O-Verbrauche ist also die Wärmeerzeugung dieselbe geblieben.

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Der hauptsächlichste, bei nicht übermäſsiger Wärmeentziehung einzige unwillkürliche Regulator der Wärme, der in einzelnen Fällen eine vollkommene Regulierung herbeiführte, ist beim Menschen das Hautorgan. Neben der durch die Haut herbeigeführten Verminderung der Wärmeabgabe trat in weniger als der Hälfte der Fälle zugleich eine Wärmeproduktion ein, deren Steigerung von dem Auftreten von Muskelspannungen oder Zittern abhängig war. Es wird somit durch das Experiment für die Wärmeregulierung des Menschen dasjenige Verhalten als geltend bezeichnet, welches BERGMANN (1845) zuerst als bestehend angenommen, indem er auf die Haut als einen Mechanismus hinwies, durch welchen die Gleicherhaltung der inneren Temperatur des Körpers ohne eine beständige Anpassung der Wärmeerzeugung an jene, die Wärmeleitung äuſserlich bedingenden Momente erklärbar wird. (PAr. **46**. 189—244. 14/10.) SACHSSE.

L. Hermann, *Ein Versuch zur Physiologie des Darmkanales.* Vf. hat an Hunden folgende Operation ausgeführt. In tiefer Morphiumnarkose wurde die Bauchhöhle eröffnet und eine Dünndarmschlinge hervorgezogen. Dieselbe wurde durch zwei Querschnitte vom übrigen Darme isoliert, und einerseits die Kontinuität des Darmes durch eine Naht hergestellt, zweitens die isolierte Schlinge, welche natürlich mit ihrem Mesenterium in Verb. bleibt, mit warmem W. durchspült und dann durch eine zweite Naht ringförmig geschlossen. Dann wurde alles reponiert und sowohl der Muskelkörper wie die Hautwunde durch Nähte vereinigt. Nach der nach einigen Tagen erfolgten Tötung der Tiere zeigte sich der ganze Ring mit einer festen, grünlichgrauen, täuschend wie Fäces, namentlich solcher Ikterischer, aussehenden Masse erfüllt, welche sich in Würsten ganz wie Kot herausdrücken lieſs. In dem isolierten Darmstücke hat also eine Absonderung stattgefunden, die durch Resorption zu einer M. eingedickt ist, welche anscheinend von wahren Fäces nur durch die Abwesenheit von Gallen- und

Nahrungsbestandteilen sich unterscheidet. Das ganze Ergebnis des Vers. würde sofort verständlich werden, wenn die Darmabsonderung einen wesentlichen, vielleicht den wesentlichsten Beitrag zur Fäcalbildung lieferte, wenn, mit anderen Worten, die Fäces nicht wesentlich aus Nahrungs- und Gallenresten bestänen, wie man bisher allgemein annahm, sondern aus eingedicktem Darmsekret, vermischt mit Nahrungs- und Gallenbestandteilen. (PAr. **46**. 93—101. 14/10.) SACHSSE.

R. Böhm, *Über Milchsäurebildung und Glykogenschwund bei der Totenstarre.* WERTHER hat neuerdings (**89**. II. 696) gefunden, daſs bei dem Eintritte der Totenstarre eine bedeutende Abnahme des Glykogens im Muskelfleische stattfindet, während Vf. vor längerer Zeit (1880) bei Einhaltung bestimmter Kautelen keine Verminderung des Glykogengehaltes bei der Starre nachweisen konnte. Um nicht den Eindruck bestehen zu lassen, als wären die von ihm gefundenen Thatsachen durch die gegenteiligen Beobachtungen WERTHER's einfach wieder aus der Welt geschafft, sieht sich Vf. genötigt, hervorzuheben, wie seine Verss. beweisen, daſs bei der Entwickelung der Totenstarre eine Abnahme des Glykogengehaltes des Muskels der Katze nicht stattzufinden braucht. Der Glykogenschwund im Muskel, wie ihn Vf. selbst oft genug beobachtet hat, muſs also eine andere Ursache haben, als die Totenstarre. Gegen die Entstehung der bei der Totenstarre gebildeten Milchsäure aus Glykogen spricht die Thatsache, daſs sich die Starre voll entwickeln kann, ohne daſs der Glykogengehalt sich verändert, und ganz besonders, daſs die bei der Starre entstehende Milchsäuremenge in gar keinem Verhältnisse steht zu der vorhandenen Glykogenmenge. (PAr. **46**. 265—66. 14/10.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Augier und **Bertrand**, *Bleivergiftung durch Mehl.* Vf. berichtet über eine Anzahl von Bleivergiftungen, welche in drei benachbarten Ortschaften sich ereigneten und in Koliken, Erbrechen und Ohnmachten sich äuſserten. Man fand die Quelle der Vergiftung im Getreidemehl. Teile des Mühlenwerkes, die mit dem Korne in Berührung kamen, bestanden aus bleihaltigem Eisenblech, und war das Metall durch die Wirkung des beständig auffallenden Mehles abgerieben. Das Blei im Eisenblech war zum groſsen Teil als Schwefelblei vorhanden, welches sich mit besonderer Leichtigkeit mit dem Mehle zu vermischen vermag. (Rev. sanit. de Bordeaux. Nr. 103—4; CGp. **8**. 205—6.) PROSKAUER.

Schädlichkeit *der transportablen Koke- und Anthracitöfen.* Die Akad. Med. zu Paris faſste bezüglich dieser Öfen einige Beschlüsse, welchen zufolge u. a. vor dem Gebrauch der sog. Sparöfen mit schwachem Zuge in Schlafzimmern u. daran stoſsenden Räumen gewarnt wird; die transportablen Öfen sind überhaupt zu vermeiden. Bei Öfen mit langsamer Verbrennung ist für eine Ableitung der Verbrennungsprodd. Sorge zu tragen, und besonders sind solche Öfen zu verwerfen, welche Öffnungen zur Hitzausstrahlung haben, da bei diesen eine CO-Abgabe vornehmlich zu befürchten ist. Die Heizungsöffnungen müssen hermetisch schlieſsen. Die Akademie hält es für ihre Pflicht, die Regierung auf die Gefahren der Öfen mit langsamer Verbrennung und besonders der transportabeln Öfen sowohl für die Gesundheit derjenigen, die sie selbst benutzen, als auch ihrer Nachbarn aufmerksam zu machen, und spricht den Wunsch aus, daſs die Behörde durch gesetzliche Erlasse gegen diese Gefahren Abhilfe schaffen werde. (Akadem. Sitz. Paris. [16/4.*]; CGp. **8**. 283.) PROSKAUER.

Verwendung *des „Wassergas" für Heiz-, Beleuchtungs- und Brennzwecke.* Die preuſsischen Ministerien der etc. Medizinalangelegenheiten und für Handel und Gewerbe haben an sämtliche kgl. Regierungspräsidenten unterm 25. Mai d. J. einen

Zirkularerlafs gesendet, welcher u. a. folgende Punkte betont. In Amerika hat seit dem Jahre 1874 die Verwendung der unter dem gemeinsamen Namen „Wassergas" zusammenzufassenden giftigen Gasgemenge sowohl für Heiz- und Beleuchtungszwecke der Industrie, als auch für Brennzwecke der Strafsenanlagen und Haushaltungen gröfsere Verbreitung gefunden. In Amerika wird dieses an und für sich geruchlose Wassergas durch Beimischung stark riechender KW-stoffe, die vornehmlich aus Petroleumrückständen hergestellt werden, leuchtfähig gemacht (carburiert). Um das Gas für Glühlicht tauglich zu machen, läfst man es in uncarburiertem Zustande, z. B. in Essen, Dortmund u. a. a. O. unter FAHNEJELM'schen Magnesiakerzen austreten, die kammförmig über den Lampenbrenner aufgehängt sind.

Abweichend von dem Wassergas werden die fast nur zu technischen Zwecken verwendeten sog. *Halbwassergase* (Misch-, Generatorwasser-, Motor-, Dowson-, Wilsongas u. a. m.) im Zug- oder Gebläsegenerator durch gleichzeitiges Einleiten von Luft und Wasserdampf in glühende Kohlen oder Koksstein erzeugt; sie bestehen somit aus Wassergas und Generatorgasen. Das Wassergas enthält bis zu 40% CO, und die Halbwassergasarten in der Regel 22—24%, weshalb — besonders bei der fast völligen Geruchlosigkeit bei längeren Gasleitungen — die Verwendung dieser Materialien im alltäglichen Leben gefährlich werden kann. Auf der anderen Seite bieten diese Gasarten wegen ihrer hohen Heizkraft, ihrer rufsfreien Verbrennung und geringeren Explosibilität, sowie wegen ihrer verhältnismäfsigen Billigkeit bei Mitverwertung von Brennstoffabfällen nicht zu unterschätzende Vorteile für die Gewerbthätigkeit. Der gegenwärtige Stand und die stetige Entwickelung dieser Frage wird durch GEITEL (GLASER's Annal. 1889. 87.) geschildert. In den vereinigten Staaten von Amerika, wo das Wassergas zur Strafsen-, Hôtel- und Fabrikbeleuchtung in umfangreicher Weise benutzt wird, ist aus der einschlägigen Unfallstatistik die weit gröfsere Gefährlichkeit dieses Gases im Vergleich zum Verbrauch des gewöhnlichen Leuchtgases nachgewiesen. Man hat deshalb bereits behördlicherseits darauf Bedacht genommen, zur Verhütung von Erstickungen die Ggw. der Wassergase in der Atmungsluft wahrnehmbar zu machen, sowie den Gehalt an CO zu verringern. Auch die Schweiz ist vor kurzem, durch Unglücksfälle dazu veranlafst, gleichen Mafsnahmen näher getreten. Da eine verbreitetere Anwendung des Wassergases in Deutschland anzunehmen ist, besitzt die Frage auch für uns eine hygien. Bedeutung. Gegenwärtig wird dieses Gas in der heimischen Industrie zum Schweifsen der Eisenbleche, zum Heizen der Martin- und Schweifsöfen u. in Schmiedfeuern, zum Glasblasen, zum Schmelzen von Flüssen und Metallen und zum Glühen von Farbkörpern, Sengen der Seide und anderer Gespinnste und Gewebe erfolgreich benutzt. In der Mischung des Dowsongases findet es u. a. zum Speisen der Gaskraftmaschinen für das Kleingewerbe (in Hannover) Verwendung, und neuerdings ist man auch in Erörterungen über den Gebrauch des Generatorwassergases bei dem Dampfkesselbetrieb eingetreten. Der Zirkularerlafs wünscht nach alledem im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege, weitere Kenntnisse über Art u. Umfang der gegenwärtigen Verwendung dieses Gases zu erlangen, besonders ob dasselbe auch in Haushaltungen zu Beleuchtungs-, Heiz- und Kochzwecken verwendet wird, ferner ob Anlagen bestehen, in welchen Wassergas in gröfserem Umfange behufs Abgabe an die Konsumenten gewerbsmäfsig dargestellt wird, endlich ob Gesundheitsschädigungen infolge der Verwendung von Wassergas festgestellt worden sind. Aufserdem wird eine Äufserung verlangt darüber, ob eine allgemeine polizeiliche Regelung der Erzeugung und Verwendung des Wassergases für das Reich, bezw. auf welchem Wege ev. die Herbeiführung eines sanitären Schutzes notwendig erscheine. In Nordamerika sei der Kohlenoxydgehalt auf 10% normiert, und frage es sich, ob derselbe für das Inland nicht auf 8% festzusetzen sei, und eine solche Herabminderung des CO-Gehaltes auch wirtschaftlich bei dem Mangel billiger Petroleumrückstände durchführbar sein werde. Das Vermischen des Wassergases mit

stark riechenden Körpern (Merkaptanen, Nitrobenzol etc.) ist als eine unzureichende Maßregel ebenfalls schon angefochten worden. Der Erlaß schließt mit einer Wiedergabe eines Berichtes der Europäischen Wassergasgesellschaft zu Hörde. (ZMed. Beamte **2**. 251—55.) PROSKAUER.

E. v. Esmarch, *Das Schicksal der pathogenen Mikroorganismen im toten Tierkörper.* Bei der größten Anzahl der pathogenen Bakterien und höchstwahrscheinlich wohl bei allen ähnlich organisierten Krankheitserregern hört eine Weiterentwickelung derselben schon bald nach dem Tode des Wirtes auf, und erfolgt darauf fast regelmäßig ein baldiges Zugrundegehen. Dasselbe tritt schneller ein, wenn die Bedingungen für eine rasch und intensiv sich entwickelnde Fäulnis gegeben sind, z. B. wenn eine höhere Temperatur vorhanden ist, oder wenn Kadaver im W. liegen. Bei niedriger Temperatur, wie im Eisschrank oder in den tieferen Bodenschichten im Sommer, wo die Fäulnis hintangehalten wird, hält auch der pathogene Mikroorganismus länger sich virulent. In den meisten Fällen ist das Untergehen der spezifischen Bakterienart als ein einfaches Erdrückt- u. Überwuchertwerden von den unter diesen Umständen schneller und kräftiger wachsenden Fäulnisbakterien zu betrachten, die entweder mechanisch durch ihre ungeheure Anzahl den schwächeren Arten den nötigen Sauerstoff entziehen oder durch den Stoffwechsel den anderen Arten schädliche Stoffe anhäufen. Dafür würde wenigstens die beachtenswerte Thatsache sprechen, daß in langsam faulenden Leichen nach langer Zeit die Reste der Kadaver vollkommen steril gefunden werden können. Unter Umständen bedarf es gar keiner fremden Bakterien, um die pathogene Spezies nach dem Tode des Tieres zu grunde gehen zu lassen. Für die Praxis folgert Vf. aus seinen Verss., daß ein Vergraben der Tiere, die an Infektionskrankheiten, wie Milzbrand etc. eingegangen sind, ein gutes Mittel sei, um weitere Infektionen von dem Kadaver hintanzuhalten. Die Untersa. bestärken auch die Ansichten jener, die weder in der Luft, noch dem Abwasser von Kirchhöfen eine Gefahr für Weiterverbreitung von Infektionen anzunehmen geneigt sind. (ZH. **7**. 1—34. Berlin. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

Richard Stern, *Über den Einfluß der Ventilation auf in der Luft suspendierte Mikroorganismen.* Verfasser hat sich die Frage gestellt, ob der ausgiebigen Ventilation auch eine desinfizierende Wirkung zukomme, und hat zu diesem Zwecke in der Luft eines mit ausgiebiger und beliebig abstufbarer Ventilation versehenen Zimmers bakterienhaltigen Staub möglichst gleichmäßig verteilt. Am Ende der Verstäubung wurden die in der Luft vorhandenen Keime („die Aussaat") bestimmt. Darauf wurde durch in bestimmten Intervallen wiederholte Bestimmungen die Abnahme der Keime bei ruhigem Absetzenlassen, bezw. bei Einwirkung der Ventilation in verschiedener Stärke, bezw. bei Entwickelung von Wasserdampf beobachtet. Hierdurch mußte festzustellen sein, inwieweit die Ventilation oder die Entwickelung von Wasserdampf geeignet ist, die in der Luft suspendierten Mikroorganismen schneller aus derselben zu entfernen, als dies durch die bloße Wirkung der Schwere geschieht. Die Ventilation des 85,41 cbm fassenden Versuchsraumes geschah durch fünf Ventilatoren (zwei Wasser- und drei Gasventilatoren), als Verstäubungsmaterial diente Schulstaub und Fabrikstaub. In ruhiger Luft senkten sich die verstäubten Keime rasch zu Boden, bei Anwendung feinen Schulstaubes war die Luft bereits nach $1^1/_2$ Stdn. nahezu keimfrei. Noch leichteres Material (feinster Woll- und Hadernstaub, Schimmelpilzsporen) erfordert naturgemäß eine längere Zeit, um sich abzusetzen. Die am meisten übliche Ventilationsstärke, welche einer ein- bis dreimaligen Lufterneuerung in der Stunde entspricht, macht die Zimmerluft nicht oder (bei Winterventilation) doch nur ganz unwesentlich schneller keimfrei, als das bloße Absetzenlassen. Eine weitere Steigerung der Ventilationsgröße, wie sie aber praktisch, ohne direkten Zug hervorzurufen, kaum durchführbar ist, vergrößert allmählich den Einfluß der Ventilation auf die in der Luft schwebenden Keime. Die Grenze, bei

welcher eine kräftigere und raschere Wirkung beginnt, entsprach für das vom Vf. benutzte Material etwa einer sechs- bis siebenmaligen Lufterneuerung in der Stunde. Eine schnelle und vollständige Fortführung der Keime aus der Luft von Wohnräumen läfst sich nur durch kräftigen Zug erreichen. Aber selbst die bei starker Durchlüftung der Zimmer auftretenden Strömungen genügen nicht, um eine irgendwie beträchtliche Ablösung von Keimen vom Fufsboden, von den Tapeten, Möbeln, Kleiderstoffen etc. zu bewirken. Die Entwickelung von Wasserdampf ist ebenfalls nicht im stande, in der Luft suspendierte Keime rasch und vollständig niederzuschlagen; jedoch beschleunigt sie das Absetzen derselben in freilich nicht sehr beträchtlichem Mafse.

Für praktische Zwecke, Lüftung, z. B. von Krankenhäusern, wird man das zu desinfizierende Zimmer einige Stunden lang geschlossen halten, so dafs sich alle Keime zu Boden gesenkt haben; man kann dann das Zimmer vorsichtig betreten und den Fufsboden nafs (mit $1^0/_{00}$ Sublimatlsg.) aufwischen; man wird, ohne eine Luftinfektion fürchten zu müssen, schliefslich zur Desinfektion der Möbel etc. schreiten können. (ZH. 7. 44—74. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Bruno Krüger, *Die physikalische Einwirkung von Sinkstoffen auf die im Wasser befindlichen Mikroorganismen.* Die Verss. wurden mit Thon, Schlämmkreide, Kieselguhr, Thonerde, Ziegelmehl, Holzkohle, Koks und Sand ausgeführt, welche in ein mit einer Reinkultur von Bakterien beschicktes und in einem Cylinder befindliches W. hineingebracht wurden. Die bakteriologischen Unterss. aus den oberen, mittleren u. unteren Schichten der Fl. ergaben nun, dafs fein verteilte, chemisch indifferente Substanzen in W. gebracht, einen grofsen Teil der in demselben enthaltenen Bakterien mit zu Boden nehmen. Die Wirkung ist um so gröfser, je langsamer, bis zu einer gewissen Grenze, das Niedersinken erfolgt, und je mehr Material eingebracht wird. Von Substanzen, welche auch chemisch wirken, gelangte Magnesia, Kalk, Kalk u. rohe schwefelsaure Thonerde zum Vers. Die Wirkung der niedersinkenden Stoffe wird eine viel bedeutendere, wenn zu der mechanischen auch noch die chemische hinzukommt. Bei Reinigung von Wässern werden daher auch die letzteren Stoffe im allgemeinen den Vorzug verdienen und die rein mechanisch wirkenden Substanzen, wenn überhaupt, dann nur zur Unterstützung jener Verwendung finden können. (ZH. 7. 86 bis 114. Jena. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Walther Hempel, *Über die Fäulnis. Gesichtspunkte über den Bau von Eishäusern, Eisschiffen, Eisschränken, Eisgruben etc. zur Konservierung von Fleisch und anderen fäulnisfähigen Stoffen.* Auf Grund von einigen Verss. hält Vf. für das wichtigste zur Verhinderung von Fäulnis Austrocknung der Luft, bezw. der zu konservierenden Gewebe, sodann reichliche Ggw. von Sauerstoff oder noch besser von Ozon und Temperaturerniedrigung. Vf. glaubt auch, dafs der Umstand, dafs man im Engadin Fleisch an der Luft durch einfache Trocknung zu konservieren vermag, mit der heilenden Wirkung eines Aufenthaltes in der gleichen Gegend (Davos) für Schwindsüchtige derart zusammenhängt, dafs durch die starke relative Trockenheit der dortigen Luft die Gewebe ausgetrocknet und die Lebensfähigkeit der Fäulnis- und der Schwindsuchtskeime behindert wird. Zwar ergeben die meteorologischen Tabellen von Davos keine so geringe relative Feuchtigkeit, aber es ist zu berücksichtigen, dafs sich die Angaben auf die Temperaturen im Schatten beziehen, während doch in Wirklichkeit die Patienten sich in einer durch die intensive Sonnenwirkung bedeutend erhöhten Temperatur im Freien bewegen, deren relative Feuchtigkeit also sehr gering ist. Um bei der Konservierung von Fleisch gleichzeitig Trockenheit, Kälte und reichliche Sauerstoffzufuhr einwirken zu lassen, giebt man zweckmäfsig den Eisschränken eine solche Einrichtung, dafs der Eisraum ganz hermetisch gegen das Innere abgeschlossen wird. Unten an den Thüren und oben im Deckel sind grofse, mit Draht-

gewebe versehene Löcher anzubringen, durch welche, da die kalte Luft im Inneren schwerer ist, als die äufsere, beständig ein Luftstrom von oben nach unten passiert. Über die obere Öffnung stellt man einen im Inneren mit einer Scheidewand versehenen Kasten, auf welchen ein flaches, mit Kalk oder konz. H_2SO_4 gefülltes Gefäfs zu stehen kommt. Der Luftstrom tritt, dadurch getrocknet, in das Innere ein; die durch den Luftstrom bewirkte Erhöhung der Temperatur im Inneren wirkt nicht schädlich, da der Nutzen der Cirkulation trockner Luft überwiegend ist. Ähnliche Konstruktionen würden sich auch für grofse Eishäuser empfehlen; hier geschieht das Trocknen der Luft vielleicht am besten durch Abkühlung. Wenn man grofse Stücke Fleisch anwendet, so bildet sich oberflächlich eine fäulnisunfähige, trockene Hülle, während das Innere frisch und saftig bleibt; solches Fleisch hat vor dem gefrorenen den Vorzug, dafs es nicht wie jenes beim Auftauen sofort fault. (D. **274**. 82—95.) Bodl.

V. Planchon, *Über die Acidität der Mehle.* Zur Feststellung der Acidität rührt man 5 g Mehl nach und nach mit 50 ccm k. W. an, läfst einige Minuten stehen, setzt Phenolphtaleïn hinzu und titriert die homogene Masse mit $^1/_{20}$-Normalalkali unter fortwährendem Rühren. Die gefundene Acidität wird auf Normalschwefelsäure umgerechnet. Vf. hat ferner festgestellt, dafs die Acidität des mit W. angerührten Mehles sich in den ersten Stunden nicht wesentlich vergröfsert; sie nahm für 100 g Mehl in den ersten vier Stunden von 0,11 bis 0,113 g (H_2SO_4) und von da bis zu 48 Stdn. auf 0,145% zu. Hier war schon eine merkbare Veränderung in der Beschaffenheit des Mehles sichtbar. Die Mehle geben weder an W., noch A. ihren ganzen Säuregehalt ab, vielmehr mufs man um die gesamte Säure auszuziehen diesem Zwecke mit Alkali behandeln u. letzteres zurücktitrieren. (JPCh. [5.] **20**. 299 bis 301. 1/10. Boulogne sur Mer.). Proskauer.

Leonard Archbutt, *Über einige Ergebnisse von Analysen von Olivenölen verschiedener Herkunft.* Von 70 spanischen Ölen erwiesen sich 10 als verfälscht; der höchste Gehalt an freien Fettsäuren betrug 25,1, der niedrigste 1,5, der mittlere 5,5%. Von 30 italienischen Ölen waren 29 echt, sie enthielten im Maximum 25,2, im Minimum 0,9, im Durchschnitt 8,5% freie Säure. Nur 9 von 22 sicilischen Proben waren unverfälscht; der mittlere Säuregehalt der sicilischen Öle war 9,1, der höchste 16,6, der niedrigste 0,5. (JSI. **8**. 685—86.) Bodländer.

Verwendung *von sogen.* **Kunstkaffee** *zu betrügerischen Zwecken.* Ein Zirkularerlafs des Handelsministers vom 14. Juni d. J. bringt den Regierungspräsidenten zur Kenntnis, dafs durch die Firma J. Heckhausen und Weies zu Köln a. Rh. unter dem Namen *„Gassen's Kunstkaffee"* künstliche Kaffeebohnen in den Handel gebracht werden, welche den gebrannten natürlichen Kaffeebohnen so ähnlich sind, dafs eine betrügerische Beimengung zu den letzteren stattfinden kann. Die künstlichen Bohnen enthalten:

Wasser	2,26%	N-haltige Bestandteile	11,46%
Ätherextrakt	2,78 „	Asche	1,77 „
Wasserextrakt	27,58 „	Kaffeïn	0,55 „
Zucker	1,94 „		

Gesundheitsschädliche Metalle sind nicht nachgewiesen worden; in der Glasur befindet sich sehr viel (Eisen blau färbender) Gerbstoff mit Harz. Der hohe N-Gehalt rührt von Lupinen, das Kaffeïn aus Kolanüssen her. (Z. f. Med.-Beamte **2**. 283—84.) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Bruhns, *Beiträge zur Mineralsynthese.* Die mineralbildende Kraft des Fluor ist schon von verschiedenen Forschern, jedoch vorwiegend bei höheren Temperaturen

verwendet worden. Vf. hat diese Eigenschaften für niedere, 300° nicht übersteigende Temperaturen erprobt und bei gleichzeitiger Einw. von überhitztem Wasserdampf schöne Resultate erzielt. Die Verss. werden in einem Platinrohre ausgeführt, das in einen cylindrischen, in der Mitte ausgebohrten Stahlbolzen eingeführt wird und mit Platinblech-, Kupfer- und Stahlplatte bedeckt durch Schrauben fest zu verschliefsen war. Dafs Eisenoxydhydrat in überhitztem Wasserdampf in pulveriges Eisenoxyd übergeht, zeigte schon SÉNARMONT; wird aber nach dem Vf. noch eine Spur Fluorammonium zugesetzt, so erhält man *Eisenglanz* in rot durchscheinenden 0,03—0,08 mm grofsen, oft hexagonal begrenzten Blättchen. Wird frischgefällte und geglühte Al_2O_3 mit W. und einer Spur des Fluorides 10 Stunden auf 300° erhitzt, so erhält man blafsblaue, den Topas ritzende, ca. 0,1 mm lange Prismen von *Korund*. *Quarzkrystalle* sind bei Ggw. von Fluor leicht zu erhalten, wenn man die Platinröhre mit W. und Glaspulver (am besten von Natronglas) 10 Stunden bei 300° erhitzte. Kalifeldspatpulver mit wss. Flufssäure 50 Stunden auf 300° erhitzt, liefs schöne, 0,05—0,1 mm grofse Krystalle u. dachziegelartige Aggregate des *Tridymits* entstehen. Feingepulvertes metallisches Eisen liefert zusammen mit etwas geglühtem Fe_2O_3, amorpher TiO_2 und HF in 24 Stunden bei 300° niedliche, schwarzglänzende Blättchen von *Titaneisen* und Oktaeder von *Magnetit*. (MJ. 1889. II. 62—65. Leipzig. Mai. 89.) SAUER.

C. H. Williams, *Über die Möglichkeit hemiëdrischer Entwickelung monokliner Krystalle mit besonderem Bezug auf die Hemiëdrie der Pyroxene.* (Mit Holzschnitten.) Ausgehend von einer Schilderung der Pyroxenkrystalle von Orange County, New York, bespricht der Vf. eine Reihe von Pyroxenvorkommnissen mit unvollzählig entwickelten Flächen und macht darauf aufmerksam, dafs sie sich ungezwungener als hemiëdrische erklären lassen, denn als hemimorphe, nach der bisher gewöhnl. Deutung. (Sil. [3.] **38**. 115—20. 1/8. [März.] Baltimore. Petr. Lab. d. Hopkins Univ.) NIES.

A. Cathrein, *Neue Flächen am Quarz.* Es handelt sich um eine Amethystkrystallgruppe aus dem Zillerthal, an deren Einzelindividuen teils die am Quarz sehr seltenen Flächen ϱ (60$\bar{6}$5), ϱ (40$\bar{4}$3) und $\tau\varrho$ (1. 9. $\bar{1}$0. 10.), teils die bisher überhaupt noch nicht beobachteten ϱ (70$\bar{7}$5), $\tau\varrho$ (11. 1. $\bar{1}$2. 12.), $\tau\varrho$ (1. 11. $\bar{1}$2. 12), $\tau\varrho$ (8. 1. $\bar{9}$. 10.) und $\tau\varrho$ (9$\bar{2}$78) gemessen wurden. (ZKr. **17**. 19—24. 3/9. [17/4.] Innsbruck.) NIES.

H. F. Keller, *Über Kobellit von Ouray, Colorado und über die chemische Zusammensetzung dieser Spezies.* Das aus der Silver Bell Grube zu Ouray, Colorado, stammende Mineral ist sehr feinkörnig, mitunter auch etwas faserig, zeigt keine Krystallgestalten und hat die D. 6,334. Die unten gegebenen Analysen führen zur Formel $2(Pb.Ag_2.Cu_2)S.(Sb.Bi)_2S_3$, auf welche der Vf. auch SETTERBERG's Analyse des *Kobellits* von Hvena, Schweden, bezieht, im Gegensatz zu der von allen Lehrbüchern adoptierten Ansicht RAMMELSBERG's, nach welcher der Kobellit vielmehr Pb_2BiSbS_5 sein soll.

1—4. Analysen: Der unter Nr. 2 aufgeführte Schwefelgehalt wurde in einer besonderen fünften Probe bestimmt. — 5. Mittel aus diesen Analysen. — 6. Da sich in dem in Salzsäure unl. Rückstand 1,09 Fe, 1,12 Cu und 0,24 Zn nachweisen liefsen, so wurde diesen gefundenen Zahlen eine entsprechende Menge als Kupferkies und Zinkblende abgezogen, wonach die Werte unter Nr. 6 verblieben, welche zu S : Bi, Sb : R = 2,690 : 1 : 0,995 führen.

	S	Bi	Sb	Pb	Ag	Cu	Fe	Zn	Gangart	Summe
1.	18,37	27,97	7,19	36,11	3,22	2,43	1,31	0,50	0,43	97,53
2.	19,39	28,51	7,25	36,08	3,39	2,26	1,35	0,37	0,65	—
3.	18,46	28,68	7,91	36,25	3,30	2,91	1,69	0,41	0,21	99,82
4.	18,33	28,46	7,84	36,20	3,32	2,76	1,65	0,31	0,49	99,36
5.	18,39	28,40	7,55	36,16	3,31	2,59	1,20	0,39	0,45	98,74
6.	17,76	30,61	8,13	38,95	3,58	0,97	—	—	—	100.

Ein früher von dem Vf. als Kobellit beschriebenes Mineral von der Lilliangrube bei Leadville wurde als das dem Boulangerit entsprechende Wismutsalz $3(Pb,Ag_2)S.Bi_2S_3$ erkannt und nach der obigen Klarstellung des Begriffs der Spezies Kobellit mit dem besonderen Namen *Lillianit* belegt. (ZKr. **17**. 67—72. 3/9. Westphiladelphia. Univ. von Pennsylv.) NIEB.

G. A. König, *Neue amerikanische Mineralvorkommen. Mit einem Holzschnitt.* 1. *Mazapilit* nennt der Vf. ein äufserst seltenes, dem Arseniosiderit verwandtes Mineral von der Grube „Jesus Maria" im Reviere Mazapil, Zacatecas, Mexiko. Die 3—15 mm langen und 1—3 mm breiten, allseitig ausgebildeten Krystalle liegen in strahligen Aragonit und körnigen Kalkspat eingebettet und sind mit kleinen warzenförmigen Gebilden, vermutlich Chrysokoll und Pharmakolith, bedeckt. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, und die Messungen führen zu $a:b:c = 0{,}8616:1:0{,}9969$. Die Analyse (der Vf. hatte das Mineral zuerst für ein Arsenit gehalten) ergiebt die Formel: $Ca_3Fe_2(AsO_4)_4.(FeO.HO)_2.5H_2O$:

As_2O_5	Sb_2O_5	P_2O_5	Fe_2O_3	CaO	H_2O	Summe	D.
43,60	0,25	0,14	30,53	14,82	9,83	99,17	3,582.

2. *Über ein bemerkenswertes Vorkommen von Anhydrit.* Das Mineral bildet 2—3 mm dicke, aus parallel gestellten Prismen bestehende Krusten auf dem Plagioklas und dem Augit eines Diabases, welcher dem Schotter eines Bahndammes am Darbytunnel, etwa 11 km von Philadelphia entfernt, entnommen war. Die Silikate des Gesteins sind frisch ohne jedes Anzeichen einer Zers.; Eisenkies ist nur in Spuren vorhanden. Die Anhydritprismen lassen eine vierfache Spaltbarkeit erkennen: drei unter einander rechtwinkelige, die vierte unter 79° 50′ geneigt. Der bedeutende Verlust der Analysen ist vielleicht auf Kohlenstoffverbb. zurückzuführen, welche die violette Färbung des Minerals veranlassen. Zwei Analysen ergaben:

Glühv.	Unl.	SO_3	CaO	Summe	D.
0,90	0,40	55,80	40,49	97,59	2,949
0,90	0,40	55,78	39,84	96,92	—

Von den beiden Hauptbestandteilen des Gesteins liefs sich durch die THOULET'sche Fl. der Plagioklas sehr rein gewinnen und ergab sich als ein kalkreicher *Labrador* (Anal. 1), weniger der *Augit*, so dafs unten der direkten Anal. (Nr. 2), ausgehend von einer Zurechnung des Natrium zu beigemengtem Labrador (Nr. 3), die Zus. des Augits aus der Differenz berechnet beigefügt ist (Nr. 4):

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	Summe
1.	55,88[1]	28,40	—	11,14	—	4,58	100
2.	47,45[1]	7,40	12,08	21,95	9,75	0,92	100
3.	10,92	5,55	—	2,15	—	0,92	19,54
4.	36,53	1,85	12,08	19,78	9,75	—	79,99.

[1] Aus der Differenz bestimmt.

3. *Über Eleonorit aus Arkansas.* Ein in rosettenförmigen, krystallographisch nicht näher bestimmbaren, stark dichroitischen Krystallen in einer Druse von Dufrenit aus Sevier County, Arkansas vorkommendes Mineral identifiziert der Vf. nach der unten gegebenen Analyse mit STRENG's *Eleonorit*. Da alles W. gleichzeitig bei 280° vertrieben wird, so giebt er der STENG'schen Formel $Fe_6P_4O_{19}.8H_2O$ vor der GROTH'schen $Fe_2(HO)_3(PO_4)_2.2{,}5H_2O$ den Vorzug, weil letztere verschieden stark gebundenes W. beanspruchen würde.

H_2O	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe	D.
14,81	30,93	49,60	4,50	99,84	2,949.

4. *Neue Vorkommen von Franklin, New Jersey.* Auf der bekannten Fundstelle

wurden neuerdings, und zwar auf der Trotter Grube in 110 m Tiefe nachgewiesen: *Chloanthit* in Kalkspat, meist derb, aber auch in kleinen Krystallen, welche verzerrte Kombinationen von 111, 100 darstellen, einmal auch zwei Flächen von π (210) zeigen. Das Mineral enthält 2,31% Fe, 1,54% S und Spuren von Zn; das Verhältnis von Ni zu Co ist 3 : 1. *Arsennickel*, selten in Chloanthit eingewachsen. *Flufsspat* in ungefärbten Oktaedern und violettroten derben Massen. *Apatit*, in kleinen grünen Prismen dem Flufsspat eingewachsen. Ein wasserhaltiges *Nickelsilikat*. durch Salzsäure leicht zers., enthielt:

SiO_2	NiO	CaO	MgO	ZnO	FeO	H_2O	As_2O_5	Summe
31,02	38,22	0,70	0,42	4,00	2,25	16,58	4,77	97,96.

(ZKr. **17**. 84—92. 3/9. Philadelphia.) NIES.

W. Muthmann, *Messelit, ein neues Mineral.* Das Mineral bildet sternförmige Aggregate bräunlicher oder farbloser Täfelchen in einem der Braunkohle eingelagerten bituminösen Schiefer der Grube Messel bei Messel, Provinz Starkenburg, Hessen-Darmstadt. Die höchstens 2 zu 1,5 mm grofsen Krystalle zeigen blofs zwei deutliche Flächen, lassen sich aber optisch als triklin bestimmen. Die Resultate der Analyse werden auf die Formel $(Ca, Fe, Mg)_3(PO_4)_2.2{,}5H_2O$ bezogen. Vom Fairfieldit unterscheiden den Messelit der Mangel an Mangan und ein anderer Wassergehalt. Der letztere beginnt bei 270° sich abzuscheiden; der Rest ist aber erst bei längerer Rotglut zu verflüchtigen:

P_2O_5	CaO	FeO	MgO	MnO	H_2O	Unl.	Summe
37,72	31,11	15,63	1,45	Spur	12,15	1,40	99,46.

(ZKr. **17**. 93—94. 3/9. München.) NIES.

R. Prendel, *Über den Wiluit. Mit zwei Holzschnitten.* Die Unters. ergab mannigfaltige Abweichungen von dem eigentlichen Idokras. An Flächen wurden 110, 100, 111, 001, seltener 210, 331, 131 beobachtet, und zwar lassen sich zwei Typen unterscheiden, je nachdem die Abgrenzung in der Richtung der Vertikalaxe durch eine Pyramide oder durch die Basis gebildet wird. Beide Typen sind auch hinsichtlich der Flächenbeschaffenheit verschieden: die ersteren zeigen auf 110 briefkouvertähnliche Erhöhungen, die letzteren dachziegelförmig übergreifende Lamellen. An Einschlüssen wurden kleine Grossularkrystalle beobachtet. Um Ätzfiguren darzustellen, wurden die Krystalle leicht angeschmolzen und dann mit konz. Salzsäure behandelt: die erwähnten briefkouvertähnlichen Erhöhungen bedeckten sich mit vertikalen Streifen und dazwischen liegenden pyramidalen Vertiefungen. Die stets positive Doppelbrechung ist etwas stärker, als bei sonstigen Idokrasvarietäten. Schliffe nach 110 lassen zweierlei Substanzen erkennen: die eine (A.), homogene, bildet am oberen und unteren Ende des Krystalls zwei Pyramiden, welche sich im Innern des Krystalls mit ihren Spitzen nicht ganz berühren, und deren Basis mit 001 zusammenfällt. Demgemäfs bildet die andere (B.) schalenförmige, eine einer Sanduhr ähnliche Gestalt, deren Grundflächen in den Prismenflächen liegen. Basische Schliffe, im oberen oder unteren Drittel des Krystalls genommen, zeigen A. als Kern, B. als Hülle; A. ist kaum doppeltbrechend (Axenwinkel 3—4°), B. stark (Axenwinkel 30—35°). Beim Erhitzen wird A. bei 200—300° einaxig, während sich der Axenwinkel für B. auf ca. 10° verringert. Als Richtung der gröfsten Wärmeleitungsfähigkeit erwies sich (umgekehrt wie den übrigen Idokrasvarietäten) diejenige der c-Axe. Als Ausdehnungskoeffizienten wurden an vier Krystallen bestimmt:

parallel c	0,00111	0,00095	0,00099	0,00108
parallel a	0,00091	0,00077	0,00080	0,00088.

Von den Analysen sind Nr. 1 und 2 solche der ganzen Krystalle, bei Nr. 3 und 4 beziehen sich A. und B. auf die beiden oben mit denselben Buchstaben unterschiedenen zweierlei Substanzen.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	MnO	Alk.	Glühv.	Summe
1.	38,30	1,09	13,07	35,92	5,83	4,25		Spur	0,37	0,96	99,79
2.	38,49	1,28	12,99	35,65	5,56	5,08		0,12	0,44	0,97	100,58
3A.	38,28	1,01	12,69	35,96	6,00	2,97	1,16	1,10	0,35	0,95	100,47
B.	37,99	1,25	12,66	35,89	6,12	2,00	1,80	0,12	n. best.	0,96	98,79
4A.	38,44	1,32	12,82	35,80	5,99	2,98	1,20	0,11	0,40	0,97	100,03
B.	38,46	1,21	13,00	35,90	6,04	2,20	2,01	0,11	n. best.	0,96	99,89.

D. wurde für A. = 3,200—3,295, für B. = 3,320—3,24 gefunden. Schmelzverss. endlich ergaben, daſs sich bei langsamem Erkalten ein kalkhaltiger Olivin, Anorthit und Melilith, aber kein Mejonit bildet. (ZKr. **17**. 94—97. Odessa.) Nies.

Ch. Barrois, *Beobachtungen über die Gesteine der Umgebung von Lanmeur*. Die cambrischen Schichten im Norden von Finistère enthalten verschiedenartige Decken von Eruptivgesteinen, wie Diabase, Diorite, Porphyrite eingeschaltet, die begleitet sind von Aschen und Tuffen. Die cambrischen Sedimentgesteine bestehen aus Phylliten, Quarziten, Amphibol-, Adinolschiefern, Epidotschiefern, krystallinem Kalkstein und Konglomeraten. Die Amphibolschiefer werden gebildet aus lichter Hornblende, triklinem Feldspat, Quarz, Titaneisen, nebst Chlorit, Epidot, Zoisit, Calcit. Das Gestein geht in hornblendeführenden Quarzit über. Die Adinole sind zum Teil mehr dichte Quarzit, zum Teil feldspatreicher und dann als Feldspatadinole (mit viel Plagioklas) zu bezeichnen und enthalten daneben noch Magnetit, Titanit, Titaneisen, Pyrit, Biotit. Der Feldspat bildet zuweilen Sphärolithe.

Der Marmor bildet Lager im Amphibolschiefer und enthält überdies: Dolomit(!), Epidot, Magnetit, Plagioklas, Klinochlor, Biotit und eozoonartige Aggregationen von Epidot. Die grünlichen Tuffe bilden Gemenge von Magnetit, Titanit, frischem Plagioklas, Quarz, Biotit und Muscovit, Chlorit, Calcit, Pyrit. Die *Diabase oder dioritähnlichen Gesteine* führen als charakteristische Bestandteile Pyroxen, Amphibol, Labradorit, Magnetit, Titaneisen, als sekundär gebildete: Actinolith, Chlorit, Epidot, Zoisit, Titanit, Calcit, Quarz; als wesentliche Bestandteile der *Porphyrite* werden nur Plagioklas, Orthoklas, Quarz erwähnt. Ein stockförmiger grobkörniger Amphibolgranit erwies sich als plagioklasreich (wenig Orthoklas und Mikroklin). Apophysen dieses Granites haben die folgende Zus.: Orthoklas, Anorthit, Plagioklas(!), Zirkon, Magnetit, Apatit, Biotit, dihexaëdrischer Quarz; Struktur mikrogranitisch. Quarz bildet mit Plagioklas mikropegmatitische Verwachsungen. Der Granit ist jünger als der „Diorit", sendet Apophysen in denselben aus und bildet im Kontakt (wohl infolge mechanischer Zerteilung?) verschiedene Mischgesteine mit demselben. (An. soc. géol. du Nord. **15**. 238—47; MJa. 1889. II. 88—90. Ref. Traube.) Sauer.

Harry F. Keller, *Analyse von Megabasit von Bonita Mountain bei Silverton, Col.* Das Mineral hat die Zus.:

WO_3	MnO	FeO	CuO	MgO	SiO_2
74,24	21,09	2,06	0,11	Spuren	2,13

D. 6,780.

(ChN. **60**. 117.) Bodländer.

A. Gawalowsky, *Analyse eines mährischen Kalksteines*. Die Analyse eines bei Miolitz-Kodau gebrochenen Kalksteines ergab:

$CaCO_3$	$MgCO_3$	Sesquiox.	Unl.	$CaSO_4$
97,487	0,593	0,200	1,720	Spur.

Dieser schieferig blätterig brechende, amorphe Kalkstein ist bisher nur als Schottermaterial für Straſsen verbraucht worden. (ÖU. **18**. 423.) Sachsse.

W. Feit, *Über Kaliborit, ein neues Borsäuremineral*. Neben dem von Staute vor einigen Jahren entdeckten neuen borsäurehaltigen Minerale, dem Pinnoit, findet

sich in den höheren Schichten des Kainits ein zweites Mineral, welches sich schon durch seinen Kaligehalt neben der Borsäure als neu kennzeichnet und daher von dem Vf. als *Kaliborit* bezeichnet wird. Die Analyse ergab, abgerechnet von dem 1 bis 2% betragenden Gehalte an NaCl im Durchschnitte:

K_2O	MgO	B_2O_3	H_2O	Summe
6,48	12,06	57,46	24,00	100,

woraus sich die etwas komplizierte Formel $K_4Mg_9B_{48}O_{88} + 39H_2O$ oder $2K_2B_8O_{10} + 9MgB_4O_7 + 39H_2O$ ergab. Die Stücke, welche übrigens, wie der Pinnoit, eine traubige Oberfläche haben, zerfallen unter W. zu einem Pulver, wahrscheinlich infolge der Auflösung des als Kitt dienenden NaCl. Das Pulver erweist sich unter dem Mikroskop aus wasserhellen, farblosen, scharfkantigen Körpern bestehend, an welchen Krystallflächen mit Sicherheit nicht erkannt werden können. Von W. wird die Verbindung in sehr geringer Menge aufgelöst, die Lsg. reagiert alkalisch. D. 2,05. Wahrscheinlich ist der Kaliborit aus Pinnoit entstanden. (ChZ. **13**. 1188. 11/9.) Sachsse.

L. Darapsky, *Der Atakamit in Chile.* Vf. sucht an der Hand des reichlich vorhandenen Untersuchungsmateriales den Nachweis zu liefern, daſs die analytischen Schwankungen in der Zus. dieses natürlichen Kupferoxychlorides nicht auf analytische Fehler oder Verunreinigungen etc. zurückzuführen seien, sondern thatsächlich beständen und darauf hinweisen, daſs die Zus. des Atakamites zwischen den beiden Grenzgliedern: $CuCl_2.3CuO.3H_2O$ und $CuCl_2.4CuO.6H_2O$ sich bewege. Auch die Zus. des künstlich dargestellten Oxychlorides weise ähnliche Schwankungen auf. Mit Bezug auf die Entstehung des Atakamites, sei es wichtig, an seine häufige Vergesellschaftung mit Gips und Calcit und die Durchdringung mit Eisenoxyd und Kupferoxydul zu erinnern, welche eine Mitwirkung vulkanischer Kräfte bei der Bildung ausschlieſst, dagegen die Abstammung aus zersetzten Eisen- und Kupferkiesen unter Mitwirkung von Meerwasser wahrscheinlich macht. (MJ. 1889. II. 1—18.) Sauer.

L. J. Igelström, *Gediegen Blei in der Mangan- und Eisenerzgrube Sjögrufvan in dem Kirchspiele Grythyttan (Örebro, Schweden).* Das gediegene Blei findet sich stets in Gemeinschaft mit einem Neotokit-artigen Minerale, welches selbst Knollen und Adern im Urdolomit bildet. Das Blei erscheint auf Rissen und Sprüngen als Häutchen oder Schüppchen mit reiner glänzender Bleifarbe. Dieses Vorkommen ist jedenfalls analog demjenigen der Mangan- und Eisenerzgrube Pajsberg, wo vor zwanzig Jahren das gediegene Blei in Schweden zuerst entdeckt wurde. Hier findet es sich jedoch als Begleiter des Rhodonits ($MnSiO_3$). Jedoch findet sich auch in Pajsberg Neotokit (ebenfalls zu den Mangansilikaten gehörig), der sich als bleihaltig erwies. (MJ. 1889. II. 32—35.) Sauer.

L. J. Igelström, *Anthochroit, ein neues Mineral von der Braunitgrube bei Jacobsberg, Wermland (Schweden).* Bei Jacobsberg befinden sich nahe bei einander im Urkalke zwei Gruben, von denen die erstere nur Braunit, die andere nur Hausmannit führt. Mit ersterer ist nun das neue Mineral, welche beim Auflösen des Braunits in HCl als violetter sandiger Rückstand sich darstellt, allein verknüpft. Der Anthochroit sitzt aber auch im Kalkstein selbst in Gemeinschaft mit Manganidokras, Manganepidot, Mangangranat und gelbem Glimmer teils in Körnern, teils in zentimeterdicken Adern; das Mineral ist zweiaxig, Härte gleich 5—6, schmilzt vor dem Lötrohre zu einer fast farblosen Kugel, unl. in HCl und HNO_3, verändert sich sonst beim Glühen an der Luft nicht; Zus. ist folgende:

SiO_2	MnO	CaO	MgO	$\underbrace{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\underbrace{K_2O + Na_2O}$[1]
51,6	3,4	23,3	13,5	1,4	6,8

[1] Durch Verl. bestimmt.

Das Mineral steht in der Zus. sowohl Breithaupt's Violan, der thonerdereicher, als auch dem Pajsberger Richterit, der aber im äufseren Habitus verschieden ist, nahe. (MJ. 1889. II. 36—39. [16/3.] Sunnemo. Schweden.) Sauer.

L. J. Igelström, *Pleonectit, ein neues Mineral von der Hausmannit- und Braunitgrube Sjögrufvan, Grythyttan (Örebro, Schweden).* In einem Ganggemenge von Rhodonit, Hausmannit, Calcit finden sich mit Adern von Arseniopleït Partien dieses neuen, metallartig fettglänzenden, grau-weifsen Minerales von der Härte 4—5, in derbem, nicht krystallisiertem Zustande. Das Mineral scheint dem Hedyphan nahe zu stehen, der jedoch leicht schmelzbar vor dem Lötrohre, während Pleonectit unschmelzbar. Das Mineral, von dem nur eine qualitative Unters. vorliegt, ist ein chlorhaltiges Antimonio-Arseniat von Blei; es ist ll. in verd. HNO_3 bei schwacher Erwärmung, giebt mit Silbernitrat einen ziemlich starken Nd., dekrepitiert im Kolben heftig, giebt etwas W. ab und liefert ein weifses Sublimat; mit Soda schwache Manganrk. (MJ. 1889. II. 40—43. [12/3.] Sunnemo.) Sauer.

John Pattinson und **H. S. Pattinson**, *Über chilenische Manganerze.* Drei Proben enthielten:

	MnO_2	MnO	Fe_2O_3	PbO	CuO	ZnO	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	K_2O
I.	69,23	11,92	1,67	0,09	0,15	0,10	4,21	—	1,13	0,24	2,86
II.	55,06	23,05	4,71	0,06	—	—	2,80	—	2,33	0,56	0,46
III.	66,03	10,39	1,50	0,05	0,14	—	1,60	3,58	5,36	0,13	0,15

Na_2O	SiO_2	CO_2	SO_3	P_2O_5	As	W
0,08	4,17	—	0,05	0,12	—	3,90
0,26	7,30	0,18	0,13	0,14	0,15	3,00
0,11	4,75	2,53	1,57	0,05	0,04	1,96.

Nr. I. stammt aus der Nähe von Santiago, II. und III. von Coquimbo und Carrizal. I. und II. sind harte kompakte, amorphe M. von bläulichschwarzer Farbe und muscheligem Bruche; III. ist weicher und von dunklerer Farbe. Die Erze finden sich in Lagern von wenigen Zollen bis zu 6 Fufs in den Hügeln der Cordilleras de la Costa; zuweilen befinden sich vier bis fünf solcher Lager übereinander. (JSI. 8. 676—77.) Bodländer.

C. Ochsenius, *Neue mineralogische Funde in Tarapaca.* Nach Berichten von H. Schulze aus Santiago in Chile fand derselbe in der Provinz Tarapacá *Blödit*, $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$, in Lagern bis zu 6 m Mächtigkeit, ferner einen neuen Alaun, *Tamarugit*, von der Zus. $Na_2SO_4.Al_2S_3O_{12}.12H_2O$, *Pickeringit*, $MgSO_4.Al_2S_3O_{12}.22H_2O$, und *Hydroboracit*. Vf. findet in den näheren Umständen der Ablagerungen eine Bestätigung seiner früher (**87**. 1265 und **89**. II. 576) dargelegten Theorien. (ChZ. **13**. 1376.) Bodländer.

J. Petersen, *Darstellung der Geisererscheinungen.* Bunsen's Theorie, die intermittierenden Geiser zu erklären, beruht bekanntlich darauf, dafs eine hohe Wassersäule in ihren tieferen Teilen infolge des überlastenden Druckes eine Temperatur über 100° annimmt. Durch Dampfentwickelung in den oberen Teilen des Schachtes führt die Verminderung des Druckes zu fortschreitender Entlastung der tieferliegenden überhitzten Teile und damit zur plötzlichen Dampfentwickelung und Explosion. In dem von Joh. Müller gegebenen Apparate zur Veranschaulichung des Geiserphänomens wird bekanntlich die Wassersäule an zwei Stellen (unten u. in der Mitte) durch Kohlenbecken ins Sieden gebracht. Es ist nun sehr fraglich, ob diese Anordnung den natürlichen Verhältnissen entspricht; es müfste eben dann (wenn man mit einer möglichst geringen seitlichen Wärmezufuhr auskommen wollte) diese Wärmequelle sich an jener Stelle der Wassersäule befinden, wo der geringste Unterschied zwischen der der Höhe entsprechenden Siedetemperatur u. der wirklich vorhandenen

Temperatur besteht. Ohne eine solche Wärmequelle scheint auch nach TYNDALL, der gerade den MÜLLER'schen Apparat als Modell für die Geiserbildung betrachtet, die Explosion nicht möglich zu sein. Denn durch bloſse Erhitzung von unten steigen zwar, wie der Vf. experimentell festgestellt hat, in einer geraden Röhre, von einem gewissen Zeitpunkte an lebhafte Dampfblasen auf, ohne jedoch eine plötzliche Dampfentwickelung, eine Explosion herbeizuführen. Verf. ist daher der Ansicht, daſs zur Erklärung des Geiserphänomens der periodische Zutritt gröſserer Dampfmassen aus einem unterirdischen Reservoir unbedingt nötig sei, zumal ja auch BUNSEN selbst zur Erklärung der Explosion eine Hebung der Wassersäule im isländischen Geiser um 2 m annehmen muſs.

Eine solche könne aber eben nur durch den plötzlichen Eintritt einer groſsen Menge Dampf in den Schacht herbeigeführt werden. Und so sei die Periodizität der Explosion am einfachsten nur in der Weise denkbar, daſs sich in Hohlräumen neben dem Geiserschachte Dampfansammlungen bilden, welche, wenn sie den Raum ausgefüllt haben, plötzlich in groſser Menge in den Schacht eintreten, dadurch eine Hebung des oberen und plötzliche Entlastung des unteren beträchtlich überhitzten Teiles der Wassersäule und damit die Explosion verursachen.

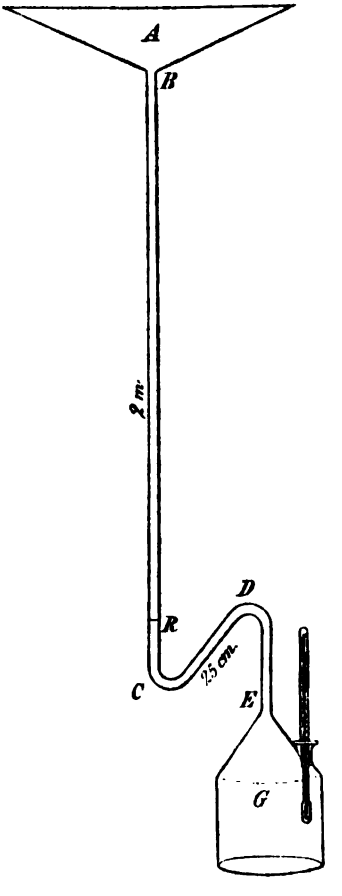


Fig. 79.

Um das Geiserphänomen in diesem Sinne zu erklären, hat der Verf. folgenden, gut funktionierenden Apparat konstruiert:

Am oberen Ende eines 2 m langen Glasrohres *BR* von 2 cm innerem Durchmesser befindet sich ein flacher, 60 cm im Durchmesser haltender Blechtrichter *A*. Am unteren Ende der Röhre ist das S-förmig gebogene Rohr *RCDE* angebracht; an diesem befindet sich ein $^1/_2$ Liter groſses Gefäſs *G*. Letzteres hat an der Seite eine kleine Ansatzröhre, welche zur Aufnahme eines Thermometers dient. Dasselbe zeigt, daſs sich das W. in *G* über 100° erhitzt. Wird das W. in *G* mittels Gasflamme erwärmt, so füllt sich der absteigende Schenkel *CD* des gebogenen Rohres mit Dampf, welcher das in *G* befindliche W. von dem in *CB* befindlichen trennt und die Cirkulation des W. verhindert. Sobald *CD* vollständig mit Dampf gefüllt ist, sieht man groſse Dampfblasen in *CB* aufsteigen. Das W. wird dadurch zum Teil in den Trichter getrieben, der Druck vermindert sich, und das in *G* befindliche überhitzte W. beginnt, mächtige Dampfmassen auszustoſsen, welche das in *CB* befindliche W. in einer bis 30 cm hohen zusammenhängenden Wassersäule emporschleudern. Bei den angegebenen Gröſsenverhältnissen betragen die Zwischenpausen 2 Minuten. Der Apparat zeigt insbesondere also, daſs eine Hauptursache für die regelmäſsige Wiederkehr der Eruption darin liegt, daſs der die

Hebung der Wassersäule bewirkende Dampf sich erst in gewisser Menge angesammelt haben muſs, ehe er die Arbeit der Hebung verrichten kann. (MJ. 1889. II. 65—72. Hamburg. Mai 1889.) SAUER.

E. Casoria, *Chemische Veränderungen, welche in der Lava des Vesuvs unter dem Einflusse der äuſseren Agenzien und der Vegetation vor sich gehen.* Vf. hat folgende Prodd. analysiert:

1. Die Lava vom Jahre 1631, und zwar getrennt die Schlacken und die Lava, nachdem dieselben so fein pulverisiert worden waren, daſs sie ein Sieb mit Maschen von 0,5 mm Weite passierten.

2. Das Erdreich, welches groſsenteils aus der nämlichen Lava hervorgegangen war, und zwar die einfach an der Luft getrocknete und die geglühte Feinerde.

3. Die Humussubstanz, welche nach der Methode von GRANDEAU, aber mit einer anderen Säure ausgezogen worden war.

4. Die pflanzlichen Reste, welche nicht nur zur Bildung der Humussubstanz beitragen, sondern auch eine nicht zu vernachlässigende Menge Mineralstoffe liefern.

Vf. folgert aus seinen Analysen, daſs die Lava alle Mineralstoffe enthält, welche zur Fruchtbarmachung des Pflanzenterrains beitragen.

Da der essigsaure Auszug der Lava keine Phosphorsäure enthält, so ist letztere nicht als Ca-Salz vorhanden. Das in jene Lsg. übergehende Na_2O, SiO_2 und Al_2O_3 müssen aus dem Sodalithe herstammen. Die Na-Menge übersteigt den Bedarf der Pflanzen. Die im salzsauren Auszuge enthaltene Phosphorsäure stammt aus den Phosphaten der Sesquioxyde her, sowie die darin gefundenen Oxyde von K, Fe, Al und Mg aus dem Leucit, welcher in jener Lava reichlich vorhanden war, sowie aus Augit und Olivin. Das K, welches der in Säuren unl. Rückstand enthält, stammt aus Glimmer und glasigem Feldspat her.

In dem leicht durch Essigsäure zers. Teile der Erde sind die Menge der Oxyde von Na, Mg, Si, Fe und Al vermindert, diejenige von CaO vermehrt. Aufserdem sind Carbonate entstanden. In dem schwerer angreifbaren Teile der Erde (salzsaure Lsg.) besteht eine Verminderung von SiO_2 u. P_2O_5, sowie der Oxyde von Ca, Mg u. K, dagegen eine Anhäufung der Oxyde von Fe und Al. Der in Säuren unl. Teil zeigt eine schwache Verminderung von SiO_2, K_2O, Al_2O_3 und Fe_2O_3, eine beträchtliche Abnahme des MgO und die Bindung von W., welche die in der Gesteinsart vorgegangenen chemischen Veränderungen charakterisiert.

Was zuletzt die Resultate der Analyse der Humussubstanz und der Pflanzenreste anbelangt, so ergiebt sich, daſs die Menge der Asche aus den Humuskörpern mehr als doppelt so groſs ist als die aus den Pflanzenresten resultierende, daſs namentlich P_2O_5 und K_2O beträchtlich zunehmen, CaO und MgO aber abnehmen. Diese Unterschiede zeigen, daſs, wenn die Mineralstoffe der Humussubstanz teilweise aus Pflanzenresten herstammen, die andererseits von der Vereinigung der Humuskörper mit Mineralstoffen abhängen, welche von der Veränderung der ursprünglichen Gesteinsart herdatieren.

Vf. folgert daher, daſs die in der Lava des Vesuvs verlaufenden Veränderungen nicht auf einfache Änderungen im Molekularzustande der konstituierenden Elemente, sondern auf tiefgehende Zerss. zurückzuführen sind, in deren Gefolge einige Elemente ausgeschlossen, andere, für die Vegetation weniger wichtige, aber angehäuft werden. (Staz. **16**. 754—57. Juni.) BORNTRÄGER.

Braun, *Die Entstehung der festen fossilen Brennstoffe.* Die Bildung der *Steinkohle* erklärt sich Vf. dadurch, daſs durch vulkanische Erschütterungen kesselartige Vertiefungen auf der Erdoberfläche gebildet wurden; in diese wurden durch Überschwemmungen Pflanzen zusammengespült, und da die Vertiefungen mit dem feuerflüssigen Erdinnern in Verb. standen, dort ausgekocht und so von mineralischen

Bestandteilen gereinigt und vor Verwesung geschützt. Durch Überschichtungen, Senkungen und andere Umwälzungen wurde ein grofser Druck ausgeübt, der zusammen mit der hohen Temperatur unter Einw. von W. die Pflanzenteile in Kohle umwandelte. Die *Braunkohle* entstand durch Mineralüberlagerungen bei gewöhnlicher Temperatur. Der Torf wird durch Einw. des Frostes auf die Wurzeln der Torfpflanzen gebildet; durch den Frost wird ein Teil des Wurzelwerkes abgestofsen u. geht unter W. in Fäulnis über. Da aber die Kälte die Thätigkeit der Humussäure hemmt, so vermag sich das pflanzliche Material nicht weiter zu zersetzen u. fällt bei Tauwetter als indifferenter Bodensatz nieder u. unterliegt der eigentlichen Vertorfung. Die Moose treiben nach unten zu neuen Wuchs, u. ihr Wachstum wird durch die Entwickelung von CO_2 aus den verwesenden Teilen befördert. Dadurch erklärt sich auch, dafs der Torf nur in Gegenden mit Frostwetter vorkommt; seine Grenze liegt in der geographischen oder vertikalen Jahresdurchschnittswärme von 8°. (Gäa. **37**; ApZ. **4**. 1881—82.) Bodl.

Alexander Müller, *Fossiles Holz.* Die meisten Moore von Stensjöholm sind reich an eingebetteten Baumresten, namentlich von Kiefern, spärlicher von Eichen und anderen Bäumen. Vf. hat die Asche des fossilen Kiefern- und Eichenholzes untersucht, wobei sich folgende Zus. der Reinasche ohne Schwefelsäure u. Chlor ergab:

	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	Summe
Eiche	65,84	24,25	5,48	1,92	0,97	1,54	100
Kiefer	37,58	37,58	7,68	6,21	4,90	6,05	100.

Die Holzasche hat sich also in Torfasche umgewandelt, indem das Holz nicht nur im Laufe der Jahrhunderte ausgelaugt, sondern auch infiltriert worden ist. Fast vollständig ausgelaugt ist das Kali, im Kiefernholz scheint dafür Natron eingetreten zu sein. In reichlicher Menge ist Eisen zugeführt. Für die Bonitirung der Moore folgt daraus, dafs das reichliche Vorkommen von fossilem Holze kein Zeichen von besonderem Reichtum an kostbaren Pflanzennährstoffen, namentlich an Kali ist. (LVSt. **36**. 263—65. 5/9.) Sachsse.

Max Müller, *Leimgehalt in Knochen aus dem Diluvium.* In einer kürzlich in der Nähe von Rübeland am rechten Ufer der Bode entdeckten Tropfsteinhöhle fanden sich zahlreiche Knochen von Höhlenbären, teils frei daliegend, teils eingebettet in den sog. Höhlenlehm. Letzterer besteht aus Sand, Thon, Calciumcarbonat, Calciumphosphat ($^1/_3$) organischer N-haltiger Substanz und etwas Eisenoxyd, ist also durch die Knochen und verwesenden Bärenleichname zum Teil selbst gebildet worden. Da, wo die Knochen ohne Bedeckung den Einflüssen der Feuchtigkeit und Atmosphärilien ausgesetzt gewesen waren, haben sie ihren Zusammenhang fast vollständig verloren, sie sind zerreiblich geworden und zerbrechen bei der leisesten Berührung. Wo sie aber eingebettet in dem erwähnten Höhlenlehm sich finden, sind sie hart und fest u. haben trotz ihres Alters ein fast frisch zu nennendes Aussehen bewahrt. Die zerreiblichen Knochenfragmente haben die organische Substanz völlig verloren und sind N-frei. Dagegen verdanken die harten Knochen ihre Festigkeit noch einem sehr hohen Leimgehalt. Ein Rückenwirbel enthielt z. B. noch 2,76% N entsprechend ungefähr 17% Leimsubstanz. Ein anderer Teil desselben Wirbels mit verd. HCl behandelt, hinterliefs das leimgebende Gewebe in Form einer zusammenhängenden Gallerte. Gut ausgewaschen und getrocknet, hinterblieben 15,4% Trockenrückstand. Die festen Röhrenknochen der Extremitäten enthalten weniger N und leimgebendes Gewebe (2,21% entspr. 12,01%). Das leimgebende Gewebe giebt einen Leim von gleicher Klebkraft wie frischer Leim. (ChZ. **13**. 1336. 9/10.) Sachsse.

J. A. Müller, *Zusammensetzung des Thermalwassers der Quelle Hammam-es-Salahin in der Oase Biskra, Algier.* Temperatur 45°. Ergiebigkeit 45 l pro Sekunde. Zus. in 1 l:

K_2SO_4 Na_2SO_4 NaCl NaBr LiCl $CaSO_4$ $CaCO_3$ $MgSO_4$ $MgCl_2$ SiO_2 Summe
0,2219 1,0161 6,2046 0,0067 0,0362 0,7743 0,3362 0,0220 0,2255 0,0235 8,8670g,
flüchtige Bestandteile: NH_3 0,065, N_2O_3 0,0006, N_2O_5 Spur, CO_2 0,1339 g; O 0,75 ccm u. Gas durch Pyrogallussäure nicht absorbierbar 15,75 ccm. (An.[6.]17.140—44.) ARENDT.

Eduard Späth, *Beiträge zur Kenntnis der hydrographischen Verhältnisse von Oberfranken mit spezieller Berücksichtigung des Frankenwaldes und Fichtelgebirges.* Nach Darlegung der geologischen Verhältnisse in Oberfranken teilt Vf. die Analysen der Wässer aus dem Urthonschiefergebiete, daneben des Saale- u. Egerwassers, des Wassers aus der Nab und der Quellen aus der Devonformation mit. Hierbei werden die Quellen des kgl. Bades Steben berücksichtigt. Es enthielten im Liter Gramme:

	Tempelquelle	Wiesenquelle	Max-Mariaquelle bei Langenau
Na_2O	0,026	0,02887	0,05144
K_2O	0,00058	0,00500	0,00654
Si_2O	vorhanden	vorh.	0,0033
Cl	0,0018	0,00150	0,0355
SO_3	0,0033	0,00493	0,0055
FeO	0,02803	0,0249	—
MnO	0,0018	0,00152	—
CaO	0,1261	0,1460	0,5343
MgO	0,0419	0,03919	0,0146
LiO_2	0,06289	0,06014	0,0895
P_2O_5 und Al_2O_3	Spur	Spur	—
CO_2 geb. u. halbgebunden	0,35738	0,3853 Ges. CO_2	3,27
Freie CO_2	1382,9 ccm	1124,6 ccm.	

Dann folgen die Wässer aus der Präcarbon- oder Kulmformation (W. aus dem Haslachflusse, Kronachflusse, der Rodach), ferner aus dem roten u. weifsen Main, sowie aus dem vereinigten Main. Das IV. Kapitel enthält die Analysen der Wässer aus der postcarbonischen oder Dyasformation, das V. Kapitel diejenigen der Trias (Leitungen der Stadt Kulmbach, mehrerer Brunnen, der Rodersberger und Allersdorfer Leitung, der Sasser Leitung, der Osterbrunnenquelle bei Seibothenreuth, der Fuchsteiner Leitung). Den Schluſs bildet eine Beschreibung der befolgten Methoden. Eine Übersichtskarte von Oberfranken liegt der Abhandlung bei. (Mitteil. aus dem pharm. Inst. Erlangen. 2. Hft. 164—241.) PROSKAUER.

Heinrich Trillich, *Chemische Analyse des Hauptbrunnens zu Münster a. Stein.* Der Brunnen enthielt: 6,608 65‰ NaCl, 0,151 97 KaCl, 0,033 04 LiCl, 0,015 90 NH_4Cl, 1,037 68 $CaCl_2$, 0,024 35 NaBr, 0,000 37 NaJ, 0,000 43 $BaSO_4$, 0,015 31 $SrSO_4$, 0,261 57 $Ca(CO_3H)_2$, 0,049 35 $Sr(CO_3H)_2$, 0,318 79 $Mg(CO_3H)_2$, 0,006 26 $Fe(CO_3H)_2$, 0,023 85 SiO_2, 0,001 68 Al_2O_3, 0,012 45‰ freie CO_2, zusammen also 8,561 65 g in einem kg W. In unwägbarer Menge sind enthalten Manganoxydul, Borsäure, organische Substanzen, Kohlenwasserstoffgase. Die Temperatur der Quelle ist 30,6°. Es steigen aus dem W. kleine Gasbläschen auf, die nach einer Analyse von MOHR 20,9 Volumprozent Kohlensäure und 79,1% Stickstoff + Kohlenwasserstoffe enthalten. Sammelt sich eine gröfsere Menge des Gases in der Pumpenröhre, so läfst es sich entzünden und brennt nach leichter Detonation mit blauer Flamme. Der Vergleich mit der von MOHR 1853 angestellten Analyse derselben Quelle ergab nur unwesentliche Änderungen in der Zus. der Quelle seit dieser Zeit. Es folgt ein Vergleich mit der Zus. der Wiesbadener, Kreuznacher und Homburger Quellen, sowie eine Zusammenstellung des Lithiongehaltes verschiedener Kochsalzquellen. (Sep. München.) BODL.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 21. 23. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Konrad Natterer, *Einige Beobachtungen über den Durchgang der Elektrizität durch Gase und Dämpfe.* Bei den Beobachtungen liefs Vf. die Funken eines RUHMKORFF'schen Induktionsapparates durch Gase und Dämpfe einer grofsen Anzahl anorganischer und organischer Verbb. bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur, atmosphärischem und vermindertem Druck durchtreten. Gemessen wurde die Schlagweite, die Leuchtkraft (ausgedrückt in Entfernungen, in denen man noch lesen konnte) und die Länge des bei vermindertem Druck vom Glimmlichte bedeckten negativen Poldrahtes. Es ergab sich, dafs bei Verbb. mit gleich viel Atomen in dem Molekül mit zunehmendem Molekulargewicht die Schlagweite der Elektrizität und die Ausdehnung des Glimmlichtes abnehmen, während die Leuchtkraft zunimmt. Diese Regel unterliegt einigen, wahrscheinlich durch chemische Einw. der Elektrizität, z. B. Ozonbildung beim Sauerstoff, bedingten Ausnahmen. Die Beobachtungen bei Atmosphärendruck passen sich der Regel besser an als die bei vermindertem Druck. Im Quecksilberdampf sind Leuchtkraft und Schlagweite ausnehmend gröfser, als in allen anderen untersuchten Gasen und Dämpfen. (MCh. **10**. 605—15. [21/6.*] Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

H. Landolt, *Entgegnung auf eine Bemerkung des Herrn E. Conrady.* Vf. weist nach, dafs er ein ihm von CONRADY (**89**. I. 662) vorgeworfenes rechnerisches Versehen, welches ihm bei der Berechnung des Refraktionswertes für CH_2 aus den homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde und Säuren unterlaufen sein sollte, keineswegs begangen, vielmehr durch Kombination jeden Gliedes der Reihe mit sämtlichen anderen den Mittelwert nach den gebräuchlichen Rechnungsformeln abgeleitet habe. (ZP. **4**. 412—13. 13/9. Berlin.) NERNST.

W. R. Livermoore, *Klassifikation der Atomgewichte in zwei aufsteigenden Reihen.* Die Elemente bis zum Atomgewicht von etwa 60 lassen sich in zwei Reihen unterbringen, deren jedes Glied gegen das vorangehende ein um die Zahl 4 gröfseres Atomgewicht hat; die eine Reihe beginnt mit dem Bor, setzt sich nach unten in Li und H fort, nach oben in F, Na, Al etc.; die zweite Reihe beginnt mit C und setzt sich in O, Mg, Si etc. fort. An diese Reihen schliefsen sich die anderen Elemente mit recht willkürlich gewählten, sich von Fall zu Fall ändernden Inkrementen.

Die Glieder der ersten Reihe haben ungerade Wertigkeit (perissad), die der zweiten gerade (artiad). Abweichungen von dieser Regel liefsen sich, trotzdem die Gruppierung doch ziemlich nach Belieben vorgenommen ist, auch abgesehen von den „Lücken" nicht vermeiden. Dafs die Atomgewichte keine ganzen Zahlen sind, berücksichtigt Vf. und gruppiert die Elemente nach den entweder positiven oder negativen Unterschieden ihrer Atomgewichtszahlen gegen die von der Formel $11 + 4n$, $12 + 4n$ oder anderen geforderten Zahlen in zwei Reihen. Die Elemente mit positiven Differenzen stehen in der Nähe der Enden der elektrochemischen Reihe oder in der Mitte derselben, die mit negativen zwischen der Mitte und den beiden Enden. (ChN. **60**. 164—66. und 178—80.) BODLÄNDER.

Delauney, *Reihe der Atomgewichte der Elemente.* Vf. spricht folgenden Satz aus: Die Atomgewichte der Elemente stellen eine Reihe dar, in welcher jedes Glied durch Addition der Quadratwurzel einer ganzen Zahl zu dem Vorhergehenden

gefunden wird. Diese Zahl ist verschieden, aber immer harmonisch, d. h. sie enthält keine anderen Primfaktoren als 1, 2, 3 und 5. Die folgende Tabelle giebt die Atomgewichte und diese Additionszahl.

Wasserstoff	1		Zink	64,9	$\sqrt{3}$	Barium	137,2	$\sqrt{25}$
Lithium	7	$\sqrt{36}$	Gallium	69,9	$\sqrt{24}$	Neodym	140,7	$\sqrt{12}$
Beryllium	9,25	$\sqrt{5}$	Arsenik	75	$\sqrt{27}$	Praseodym	143,7	$\sqrt{9}$
Bor	11	$\sqrt{3}$	Selen	79	$\sqrt{16}$	Didym	147	$\sqrt{12}$
Kohlenstoff	12	$\sqrt{1}$	Brom	80	$\sqrt{1}$	Gadolinium	160,5	
Stickstoff	14,04	$\sqrt{4}$	Rubidium	85,2	$\sqrt{27}$	Holmium	165,9	$\sqrt{27}$
Sauerstoff	15,96	$\sqrt{4}$	Strontium	87,2	$\sqrt{4}$	Erbium	170,6	$\sqrt{24}$
Fluor	19,1	$\sqrt{10}$	Zirkonium	90	$\sqrt{8}$	Thulium	170,7	
Natrium	23	$\sqrt{15}$	Lanthan	92	$\sqrt{4}$	Ytterbium	176,1	$\sqrt{30}$
Magnesium	24	$\sqrt{1}$	Niobium	94	$\sqrt{4}$	2 Yttrium	179,2	$\sqrt{9}$
Silicium	28	$\sqrt{16}$	Molybdän	96	$\sqrt{4}$	Tantal	182	$\sqrt{8}$
Schwefel	32	$\sqrt{16}$	Ruthenium	103,5	$\sqrt{60}$	Wolfram	184	$\sqrt{4}$
Chlor	35,5	$\sqrt{12}$	Silber	108	$\sqrt{18}$	?	192	$\sqrt{64}$
Kalium	39	$\sqrt{12}$	Indium	113,4	$\sqrt{27}$	Gold	196,2	$\sqrt{18}$
Calcium	39,9	$\sqrt{1}$	Zinn	118	$\sqrt{24}$	Osmium	198,6	$\sqrt{6}$
Titan	48	$\sqrt{64}$	Uran	120	$\sqrt{4}$	Quecksilber	200	$\sqrt{2}$
Chrom	52,4	$\sqrt{20}$	Cadmium, Antimon	122	$\sqrt{4}$	Thallium	203,6	$\sqrt{12}$
Eisen	55,9	$\sqrt{20}$				Blei	206,4	$\sqrt{8}$
Nickel, Kobalt	58,6	$\sqrt{8}$	Jod	126,7	$\sqrt{20}$	Wismut	210	$\sqrt{12}$
			Tellur	128	$\sqrt{2}$	Thorium	233,9	
Kupfer	63,3	$\sqrt{20}$	Cäsium	132,15	$\sqrt{18}$			

Zwischen Didym und Gadolinium, ebenso zwischen Wismut und Thorium befinden sich Lücken, welche noch unbekannten Elementen entsprechen. (Cr. **109**. 526—27. [30/9.*].) SAHSSE.

W. Nernst, *Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen.* (ZP. **4**. 372—83. 13/9. — C. **89**. II. 677.) NERNST.

H. B. W. Roozeboom, *Experimentelle und theoretische Studien über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen u. flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen, besonders mit dem Chlorkalium.* (ZP. **4**. 31—65. 23/7. — C. **89**. I. 664.) NERNST.

Emil Petersen, *Neutralisationswärme der Fluoride.* Die sehr eingehend und sorgfältig durchgeführte Unters. über die Wärmetönungen bei der Neutralisation von Basen durch Fluorwasserstoff in wss. Lsg. ist mit den THOMSEN'schen Apparaten angestellt, u. hat Vf. auch die Berechnungs- u. Bezeichnungsweisen dessen „Thermochemischen Untersuchungen" entnommen. Die wesentlichsten Resultate sind folgende: Die Neutralisationswärme der Basen des K, Na, Li, Tl betragen, bezw. 16150, 16270, 16400, 16440 cal.; dieselben sind also einander sehr nahe gleich, wie das zu erwarten war, nachdem THOMSEN das gleiche Verhalten jener Basen der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure gegenüber bereits konstatiert hat. Auch die Neutralisationswärme des Barium-, Strontium- und Calciumfluorids dürften, wie Vf. sehr wahrscheinlich macht, von denen obiger Basen nicht merklich verschieden sein, wenn man mit so verd. Lsgg. arbeiten würde, dafs jene schwer l. Fluoride nicht ausfallen könnten. Die Präzipitationswärme dieser Fluoride ergiebt sich zu, bezw. 1900, 2100, 2700 cal. Die Metalle der Magnesiareihe (Al, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Mg) zeigen auch in thermischer Beziehung grofse Ähnlichkeit. Die Differenzen der Neutralisationswärmen dieser Basen mit HF und HCl sind sehr nahe gleich; sie betragen im Mittel 5207 cal., und beträgt die gröfste Abweichung (beim Co) nur 0,5—0,6% vom Mittel-

werte. Die Präzipitationswärme des MgF_2 beträgt —2780 cal. Auch die Basen aus der Magnesiareihe haben eine mit den Alkalien und alkal. Erden gemeinsame Neutralisationswärme von etwa 16300 cal. für ein Molekül HF. Unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, dafs für Silberoxyd die Differenz zwischen den Neutralisationswärmen der Chlor- und Fluorwasserstoffsäure dieselbe ist, wie die der Basen der Magnesiareihe, folgert Vf., dafs die Präzipitationswärme des Chlorsilbers gleich 15 900 cal. gesetzt werden kann. Schliefslich hat Vf. noch die Sesquifluoride von Eisen, Chrom, Vanadin u. Mangan untersucht; bei ihrer Bildung in wss. Lsg. ergeben sich die Wärmetönungen, bezw. 3×15830, 3×16780, 3×17410, 3×17210. Bei der Einw. verschiedener Mengen von HF ist die Wärmeentwickelung gegenüber dem Eisenoxydhydrat bis auf 6 Mol. der Säuremenge proportional; bei den Oxydhydraten des Chroms und Vanadins hingegen nimmt sie mit wechselnder Säuremenge etwas ab. Die Einw. der HF auf das neutrale Fluorid des Mangans ist mit keiner merklichen, auf die neutralen Fluoride des Eisens, Chroms und Vanadins mit einer geringen Wärmeentwickelung begleitet. (ZP. **4**. 384—412. 13/9. Lab. Kopenhagen.) NERNST.

W. Hecht, M. Conrad und **C. Brückner**, *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. II. Abhandlung. Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung.* Nach der früher beschriebenen Methode (**89**. II. 175) haben Vff. die Geschwindigkeit der Einw. von Natriumäthylat auf Methyljodid, Äthyljodid, Propyl- und Isopropyljodid, Heptyljodid und Oktyljodid untersucht. Der Einfluſs der Temperatur auf die Zunahme der Geschwindigkeit der Ätherbildung war ziemlich nahe in allen Fällen ebenso groſs, wie ihn Vff. früher beim Methyljodid gefunden hatten. Das Methyljodid ist durch eine groſse Geschwindigkeitskonstante ausgezeichnet, ähnlich wie nach MENSCHUTKIN's Beobachtungen auch bei der Veresterung der Alkohole durch Säuren der Methylalkohol hervorragend schnell sich umsetzt. Mit zunehmendem Molekulargewicht sinkt die Geschwindigkeitskonstante; doch sind, abgesehen vom Äthyljodid, die übrigen Alkyljodide in ihrer Wirkungsweise wenig voneinander verschieden, und scheint diese Abnahme mit steigendem Molekulargewicht beim Oktyljodid bereits ihre Grenze erreicht zu haben. Von den beiden untersuchten isomeren Alkyljodiden kommt dem primären die gröſsere Geschwindigkeitskonstante zu.

Ferner untersuchten Vff. noch die Einw. von Natriumpropylat und von Natriummethylat auf Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Heptyljodid. Es ergaben sich, wie erwartet, dieselben Gesetzmäſsigkeiten, welche Vff. in ihrer ersten Abhandlung gefunden hatten; auch hier war der Temperatureinfluſs stets der gleiche. Die Geschwindigkeit der Ätherbildung hängt nicht nur vom Alkyljodid, sondern auch von der Metallalkylatlsg. ab; sie ist am gröſsten beim Natriumäthylat, kleiner beim Natriumpropylat und am kleinsten beim Natriummethylat. Schliefslich wird eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses zweier Geschwindigkeitskonstanten mitgeteilt, welche darauf beruht, dafs der Einfluſs der Temperatur überall der gleiche ist und sich genügend genau durch eine Exponentialformel darstellen läfst. Wegen der hierauf bezüglichen umfangreichen Rechnungen muſs auf das Original verwiesen werden; die so ermittelten Werte der Affinitätskoeffizienten stimmen ziemlich befriedigend mit den direkt gefundenen. (ZP. **4**. 273—318. 13/9. Aschaffenburg.) NERNST.

K. Fuchs, *Einfluſs der Kapillaritätskonstanten auf chemische Prozesse.* Vf. teilt eine Überlegung mit, wonach bei der chemischen Verb. von Gasen zweierlei Arbeitsleistungen in betracht zu ziehen seien, nämlich erstens diejenige Arbeit, welche die Atomkräfte leisten, wenn ein chemischer Prozefs bei disgregierten Molekülen, d. h. unter Ausschluſs der Molekularkräfte erfolgt, und zweitens die Adhäsionsarbeit der Moleküle. Es soll so besonders die Wirkung sogenannter indifferenter Stoffe auf chemische Rkk. erklärt werden. (RTh. **25**. 529—38. Prefsburg.) NERNST.

G. J. Burch und **J. E. Marsh**, *Die Dissociation von Amindämpfen.* Nach der

Theorie von VANT' HOFF kann man sich das Kohlenstoffatom unter dem Bilde eines Tetraeders vorstellen, in welchem das Atom selbst die Mitte einnimmt, während seine vier Valenzen nach den Ecken des Tetraeders gerichtet sind. Die Gleicheit der Valenzen unter sich wird dargestellt durch die Symmetrie der Richtung derselben u. durch die gleiche Länge der Vektoren von dem Mittelpunkte zu den vier Winkeln. Die weitere Entwickelung dieser Hypothese führt zu Schwierigkeiten, welche in der geometrischen Vorstellung liegen, und denen man namentlich begegnet, wenn man versucht, die Hypothese auf andere Elemente auszudehnen. Dieselbe nimmt eine vollkommen gesonderte Existenz dieser vier Bindungen an, so daſs man in allen C-Verbindungen es weder mit mehr, noch weniger als dieser Zahl zu thun hat, wenn man nicht die Annahme macht, daſs in einigen Fällen das C-Atom seinen tetraedrischen Charakter verliert. Wenn ferner die tetraedrische Anordnung der vier Valenzen unabänderlich ist, so läſst sich schwer begreifen, wie das C-Atom mit mehr als drei seiner Bindungen mit einem Atome eines anderen Elementes verbunden werden kann.

Was den Stickstoff anlangt, so hat WILLGERODT die Ansicht ausgesprochen, daſs sein Atom durch ein Doppeltetraeder sinnbildlich dargestellt werden könne, und Vff. sind unabhängig davon zu der gleichen Anschauung gelangt. In diesem Falle erscheint indes der N wesentlich als ein fünfatomiges Element, und man muſs damit die Thatsache in Einklang zu bringen suchen, daſs der N in einer groſsen Anzahl von Fällen doch dreiwertig auftritt. Vff. suchen eine Erklärung hierfür in der Annahme, daſs das N-Atom mit zwei seiner Affinitäten sich mit einem anderen ähnlichen Atom zu einem kondensierten Molekül verbinden kann, und daſs solche Moleküle sich durch Wärme rasch dissociieren in gewöhnliche Moleküle, welche den quasi dreiwertigen N enthalten. Um die Hypothese zu prüfen, bestimmten Vff. die Ausdehnung einer bekannten Menge von Amindämpfen zwischen der gewöhnlichen Temperatur u. 100° bei konstantem Druck und fanden (bei Mono-, Di- u. Triäthylamin) beim Erhitzen eine Ausdehnung von 5—6% über normal. Die Verss. scheinen also zu zeigen, daſs der Dampf von Aminen beim Erhitzen von 17—100° sich in eine gröſsere Anzahl von Molekülen spaltet. WURTZ, welcher Methyl- und Äthylamin untersuchte, fand es unmöglich, auf gewöhnliche Weise ihre DD. zu bestimmen. ISARN, dem die Unters. übertragen wurde, bestimmte die DD. beider Amine bei verschiedenen Temperaturen und Drucken und fand in jedem Falle einen gröſseren Wert, als von der Theorie verlangt. So fand er die DD. von Äthylamin bei 35,84° und 1128 mm 1,6027 gegen 1,5568 berechnet. Indes operierte ISARN nur bei Temperaturen zwischen 27 und 56°. Die Verss. der Vff., die unter einem Drucke von $^1/_6$—$^1/_2$ von dem von ISARN angewandten angestellt wurden, und das Eintreten einer abnormen Ausdehnung bei Erhöhung der Temperatur von 17 auf 100° zeigen, scheinen darzuthun, daſs das spez. Volum des Dampfes nicht so sehr eine Funktion des Druckes als der Temperatur ist.

Die Gleichheit der vier Valenzen des Kohlenstoffs wird durch die Symmetrie des Tetraeders dargestellt, und wir müssen erwarten, daſs eine Temperaturerhöhung sie alle in gleicher Weise trifft. Kohlenstoff muſs daher, auſser in Verb. mit einem Elemente, welches in seinen Raumbeziehungen nicht symmetrisch ist, bei allen Temperaturen vierwertig sein. Für zwei-, drei- und fünfwertige Atome ist es dagegen unmöglich, eine geometrische Darst. zu finden, welche in dem dreidimensionalen Raume symmetrisch ist, und es wird beinahe eine notwendige Folge der VANT' HOFF'schen Hypothese in ihrer Ausdehnung auf die N-Gruppe, daſs zwei von den Valenzen einen verschiedenen Wert von drei anderen haben. Dieser Unterschied würde sich über einer gewissen kritischen Temperatur zeigen und unter derselben verschwinden, und die Verb. eines Elementes von starker Affinität mit einer der Valenzen würde die anderen vier gleich machen gegen Atome schwächerer Affinität. Die Wirkung

gewisser Elemente in bezug auf die Schwächung der Bindung ist eine gewöhnliche Erfahrung. Man vergleiche z. B. die relative Stärke der Affinität zwischen zwei C-Atomen, wenn dieselben mit H, O oder N verbunden sind. Was den Stickstoff anlangt, so scheint es, daſs, im Gegensatz zum C, die Affinität zwischen zwei Atomen durch H und KW-stoff-Gruppen geschwächt wird. Man hat NO_2—NO_2, aber nicht NH_4—NH_4 oder NH_2=NH_2 bei gewöhnlicher Temperatur.

In dem Falle der Amine werden wahrscheinlich die Bindungen, welche die N-Atome in den Doppelmolekülen zusammenhalten, sehr schwach sein und sich schon bei vergleichsweise niederen Temperaturen aufheben lassen. Es ist in dieser Beziehung von Interesse, an die Thatsache zu erinnern, daſs es HOFMANN (B. **3**. 112) praktisch unmöglich fand, die drei Äthylbasen (Mono-, Di- und Triäthylamin) durch Destillation zu trennen, trotzdem zwischen den K. von Äthylamin und Diäthylamin und von Diäthylamin und Triäthylamin je ein Zwischenraum von 40° liegt. Es ist begreiflich, daſs in einem solchen Gemische ein Molekül eines Amins sich mit dem eines anderen Amins verbinden und beständigere Verbb. bilden kann. Nach Auffassung der Vff. ist somit das N-Atom fünfwertig, findet man es dreiwertig, so hat man es mit Molekülen zu thun, welche dissociiert worden sind, und in welchen die beiden freien Affinitäten des N-Atoms zu schwach sind, um bei der Beobachtungstemperatur zwei Moleküle zusammenhalten zu können. (JCh. **55**. 654—64.) SACHSSE.

H. W. Wiley, *Bestimmung des Molekulargewichtes gewisser Substanzen durch die Siedepunkte ihrer Lösungen.* Vf. hat, noch ehe ihm die vorläufige Mitteilung von E. BECKMANN (**89**. II. 278) vor Augen kam, Bestimmungen des Molekulargewichtes durch die Siedepunktserhöhung vorgenommen. Das Kochgefäſs war mit einem Rückfluſskühler verbunden; die Thermometerkugel befand sich in der Mitte der Fl. und war, wenn die Natur der Lsgg. es nicht verhinderte, durch einen doppelten Überzug von dünnem Kupferbleche gegen die Einwirkung der aufsteigenden Dampfblasen geschützt. Der Faktor zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde aus Verss. an Kochsalzlsgg. ermittelt. Eine Lsg. von 4,5 g NaCl in 150 ccm W. bewirkte eine Erhöhung vom K. um 0,46°, also für 1 g in 100 ccm um 0,1533°, für das Molekulargewicht in Grammen = 58,5, also um 8,968°. Unter Zugrundelegung dieses Faktors ergaben sich die folgenden Werte:

Stoff	Volum W.	Menge d. Subst.	Subst. in g auf 100 ccm W.	K. d. W.	K. d. Lsg.	Diff.	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
KCl	150	6	4	99,50	99,85	0,35	74,5	76,91
KBr	150	6	4	99,50	99,79	0,29	119,0	123,7
KJ	150	9	6	99,50	99,83	0,33	166,0	163,1
KNO_3	150	6	4	99,50	99,83	0,33	101,0	108,7
$K_2Cr_2O_7$	150	18	12	99,50	99,88	0,38	295,0	283,2
$NaNO_3$	150	6	4	99,44	99,86	0,42	85,0	85,4
Zucker	150	20	$13^1/_2$	99,50	99,70	0,20	342,0	643,2
Oxals.	150	6	4	99,50	99,70	0,20	90,0	179,4

In Versuchen mit Krystallwasser enthaltenden Salzen entsprachen die gefundenen Werte weder dem unter Zurechnung des Wassergehaltes, noch den unter Abrechnung desselben berechneten Molekulargewichten. Hervorzuheben ist, daſs die beiden untersuchten organischen Verbb. gerade das Doppelte des berechneten Molekulargewichtes zeigten. Da der Faktor für die sd. Lsgg. viel kleiner ist, als bei der Gefrierpunktserniedrigung, muſs man zur Bestimmung des Molekulargewichtes auf diesem Wege viel konzentriertere Lsgg. anwenden, als bei der RAOULT'schen Methode, hat aber den Vorteil, daſs der zu beobachtende Thermometerstand lange Zeit konstant und deshalb sicherer zu beobachten ist. Die Temperaturangaben sind bis auf 0,02° genau. (ChN. **60**. 189—90.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz, *Kann die Raoult'sche Methode zur Entscheidung dienen zwischen Atombindung und Molekularbindung?* Nicht anwendbar ist die RAOULT'sche Methode zur Entscheidung zwischen Polymerie und Isomerie, wie Vf. (**89**. I. 834) gezeigt hatte, wobei natürlich nicht die Polymerie im Sinne von KEKULÉ's Valenztheorie (Aldehyd und Paraldehyd) gemeint ist. Vf. hatte darauf aufmerksam gemacht, daſs der Dimethyltraubensäuredimethyläther in Eisessiglsg. vielleicht in seine Komponenten gespalten vorliegt, und daſs möglicherweise auch die Vereinigung von Links- und Rechts-Weinsäurederivaten zu den entsprechenden Verbb. der Traubensäure nicht auf Atomverkettung im Sinne der Valenztheorie, sondern daſs in denselben einfach durch Molekularaffinität zusammengehaltene Moleküle vorliegen. Die Naphtalinpikrinsäure ist eine Verb., welche man als durch Molekularaddition gebildet ansehen kann, und die aus chemisch ungleichen optisch-inaktiven Komponenten besteht; auſserdem ist diese Säure, wie auch Naphtalin und Pikrinsäure, in Bzl. ll. Die von PULFRICH ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

$$M = \frac{T.100}{L} \cdot \frac{P}{C};$$

$T = 46$, da Bzl. vom E. 5,46° als Lsg.-Mittel diente. 1. Pikrinsäure: M berechnet = 229; gefunden = 277 und 246. 2. Naphtalin: M berechnet = 128; gefunden = 128 und 125. 3. Naphtalinpikrinsäure: M berechnet = 357, $\frac{M}{2}$ = 178,5; gefunden 157 und 170. Sonach scheint die Naphtalinpikrinsäure in Benzolsg. in Form ihrer Bestandteile vorhanden zu sein, womit auch die Bestimmungen von PATERNÒ und NASINI (G. **19**. 202) übereinstimmen. Die Verb. der Komponenten der Naphtalinpikrinsäure und analoger Körper, ferner des Diacetyltraubensäuredimethyläthers u. s. w. würden daher auf Molekularbindung beruhen. Zeigt es sich auf Grund weiterer Unterss., daſs die RAOULT'sche Methode sicher zur Entscheidung zwischen Atombindung und Molekularbindung dienen kann, so wird sich eine Reihe chemischer Streitfragen lösen lassen. (A. **253**. 343—47. 12/9. [26/5.] Bonn. Chem. Univers.-Laborat.) WACHTER.

Berthelot, *Über die gegenseitige Verdrängung von Sauerstoff und der Halogene.* Die Bild. verd. Chlorwasserstoffsäure aus ihren Elementen (H + Cl) entwickelt +39,3 Cal., während die des flüssigen W. (H + O) nur +34,5 Cal. entwickelt. Deshalb zers. O in der Kälte nicht verd. HCl, während Cl umgekehrt schon bei gewöhnlicher Temperatur W. unter gleichzeitiger Bild. von Sauerstoffsäuren des Cl zers. Andererseits aber besitzt HCl-Gas eine Bildungswärme (+22,0 Cal.), welche geringer ist, als die des Wassergases (+ 29,5 Cal.), wenigstens bei niederen Temperaturen, denn beide Mengen werden bei 2000° gleich, und bei noch höherer Temperatur überwiegt die Bildungswärme von HCl. Daraus entstehen verschiedene Gleichgewichtszustände, die bei geeignetem Verfahren von gewöhnlicher Temperatur an sich zeigen können, z. B. mit der rauchenden HCl, die ein Gemenge verschiedener Hydrate mit der wasserfreien Säure ist. Indes hat Vf. nicht gefunden, daſs diese Säure, wenn sie vollkommen rein ist, eine Zers. in der Kälte erleidet, selbst wenn man sie mäſsigem Sonnenlichte aussetzt. Man kann aber die Zers. der rauchenden HCl in der Kälte bewirken, wenn man gewisse Metallchloride zusetzt, welche intermediäre Verbb. bilden können, die dann gewissermaſsen als Stufen zur Vollendung der Rk. dienen. Hierher gehört namentlich Manganchlorür; hat man in einer mit Luft gefüllten Flasche einige ccm rauchende HCl und fügt etwas $MnCl_2$ zu, so entsteht in der Flüssigkeit im diffusen, besser im Sonnenlichte die bekannte braune Farbe des Mangantetrachlorids, und die Atmosphäre über der Flüssigkeit enthält Chlor. Die Bild. des letzteren erklärt sich aus der O-Absorption durch die Fl. und der Dissociation jenes Chlorhydrates, welches infolge dieser Absorption und

der Ggw. eines Überschusses von mit W. nicht gesättigter HCl entstanden ist. Entfernt man das Cl aus der Atmosphäre, und ersetzt man es durch ein Gemenge von O und HCl, so geht die Rk. weiter, führt man aber kein HCl-Gas weiter ein, so bleibt die Rk. stehen, sobald nur noch mit W. gesättigte Hydrate von HCl vorhanden sind. Es liefs sich feststellen, dafs verd. und nicht rauchende HCl durch O selbst bei Ggw. von $MnCl_2$ nicht weiter zers. wird. (Cr. **109**. 546—48. [7/10*.].) Sachsse.

Berthelot, *Gegenseitige Verdrängung von Halogenen und von Sauerstoff.* I. *Bromwasserstoffsäure.* Die Bildungswärme dieser Verb. aus gasförmigem Br ist nach den Bestimmungen des Vf's. +33,5 Cal., nahe dieselbe, wie die Bildungswärme des W., +34,5 Cal. Man begreift also die Möglichkeit der gegenseitigen Verdrängung beider mit dem H vereinigter Elemente, je nachdem man die Bild. gewisser Hilfsverbb. hervorruft, welche ergänzende Energien ins Spiel bringen. Diese Gleichwirk. ist indes nur möglich bei Ggw. von W., wegen der Bild. von Hydraten der HBr u. der +20 Cal., welche diese liefern. Bei Abwesenheit von W. zerstört der Sauerstoff, bei 400—500° das HBr-Gas. Dieselbe Rk. findet auch in der Kälte statt, wenn das W. nicht hinreicht, um mit W. gesättigte Hydrate zu bilden, d. h. mit rauchender HBr. In diesem Falle gelangt aber die Wirkung sehr bald durch die Bildung eines Wasserstoffsuperbromids zum Stillstande, welches sich aus dem in Freiheit gesetzten Br und der überschüssigen HBr bildet: HBr konz. $+Br_2$-Gas $= HBr_3$ gelöst +9,2 bis 10 Cal., je nach der Verdünnung. Bei Ggw. von viel W. bleibt der O in der Kälte ohne Einwirkung auf HBr.

Die Bild. des gelösten Wasserstoffsuperbromides aus H und Br entwickelt ungefähr +43,5 Cal. Man versteht daher, dafs sie der Zers. der Wasserstoffsäure durch O eine Grenze setzt, da die Bildungswärme des flüssigen W. nur 34,5 Cal. beträgt. Gleichfalls verständlich ist aber auch aus diesen Zahlen, dafs die Bildung des Superbromids die Zers. des W. durch Br bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt. Aber auch diese Zers. wird wieder durch die Dissociation des Superbromids bei Ggw. von W. in Grenzen gehalten.

II. *Jodwasserstoffsäure und Jodkalium.* Die Zers. der HJ durch O findet bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Lichtes statt und wird total:

HJ verd. + O Gas = HO flüssig + J Gas entwickelt . . . . +15,9 Cal.

Nimmt man andererseits das Jodkalium, so hat man folgende thermische Werte:

K + O + HO + Wasser = KOHO verd., entwickelt . . . . +82,3 Cal.
K + J Gas + Wasser = KJ verd. entwickelt . . . . . +80,1 Cal.

Beide Zahlen liegen sich so nahe, dafs es nur einer kleinen komplementären Energie bedarf, um die beiden Rkk. umzukehren. Solche wird geliefert z. B. durch die sekundären Rkk., welche das in Freiheit gesetzte Jod ausüben kann:

J_2 Gas + KJ konz. = KJ_3 gelöst, entwickelt . . . . . +10,0 Cal.
J_2 Gas + 2(KOHO) verd. = KJ verd. + JO_2K verd. . . . . + 8,2 Cal.
$3J_2$ Gas + 6(KOHO) verd. = 5KJ + JO_6K verd. . . . . +31,8 Cal.

Nach diesen Thatsachen ist es verständlich, dafs der Sauerstoff nicht einfach das Jod aus dem Jodkalium unter Bildung von freiem Ätzkali verdrängen kann. Aber diese Einwirkung wird möglich, wenn man unter Bedingungen arbeitet, wo das Trijodid stabil ist, d. h. in Lgg., welche mit KJ gesättigt sind.

Der Versuch hat nun diese theoretische Voraussicht bestätigt. Eine verd. KJ-Lsg. bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, eine konz. färbt sich alsbald unter Bild. des Trijodürs, entfärbt sich aber alsbald, sobald man sie mit W. verd. Die erstere Thatsache steht mit den gewöhnlichen Erfahrungen im Widerspruche, da jeder weifs, dafs eine verd. Lsg. von reinem KJ sich doch endlich mit der Zeit an der Luft färbt. Indessen kommt hier die atmosphärische CO_2 mit ins

Spiel. Dieselbe kann allerdings nicht direkt die HJ aus dem KJ austreiben, denn Kali entwickelt mit HJ + 13,7 Cal., während die gelöste CO_2 unter Bildung eines Dicarbonats nur 11,4 Cal. entwickelt, aber dies verhält sich bei Ggw. von Sauerstoff anders, denn:

KJ verd. + O + CO_2 gelöst + HO = C_2O_4.KO.HO gelöst + J Gas entwickelt +13,5 Cal.

Die Zers. ist viel rascher, wenn man auf KJ gleichzeitig Sauerstoff und eine stärkere Säure wie Essigsäure, und namentlich Salzsäure, einwirken läfst. Indes wirken solche Säuren hauptsächlich dadurch, dafs sie HJ frei machen, auf welche man dann die Rk. beziehen mufs. Die Teilung des Kalis zwischen der Essigsäure und Jodwasserstoffsäure findet nur in geringer Menge statt, da sie abhängt von der Bildung einer sekundären Verb., nämlich von einem sauren Acetat, welches in geringer Menge in der Fl. bestehen kann. Mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff geht diese Zers. des KJ viel rascher, weil die Teilung des Kalis zwischen den beiden Säuren eine viel vollständigere ist.

Setzt man zu einer konz. Lsg. von KJ etwas reines Manganchlorür, so bildet sich rasch ein Nd. von Mangansesquioxyd, während die Fl. freies Jod enthält. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei verd. KJ-Lsgg. ein. Das Resultat wird bewirkt durch die Zers. des gelösten Manganjodürs durch freien O mit Bildung eines höheren Oxydes. Die Ersetzung des Jods durch Sauerstoff bewirkt nur einen minimalen thermischen Effekt, aber die Oxydationswärme des Manganoxyduls fügt eine ergänzende Energie von ungefähr 6 Cal. hinzu. (Cr. **109**. 590—97. [14/10*.].) Sachsse.

H. Malbot, *Verbrennungswärmen des Isodibutylens und Isotributylens.* Nach dem früher (**89**. I. 780) geschilderten Verfahren hat Vf. verschiedene Isopolybutylene erhalten, aus deren Gemisch das unter 768 mm bei 110—113° sd. Dibutylen und das bei 178—181° sd. Tributylen isoliert wurden. Die DD. des ersteren war bei 180° die theoretische 3,88, die des Tributylens entsprach bei 440° nur der Hälfte der theoretischen. Bei der Behandlung beider KW-stoffe im Dunklen bei —12° mit Chlor erhielt man das *Monochlordibutylenchlorid*, $C_8H_{15}Cl.Cl_2$, und das *Dichlortributylenchlorid*, $C_{12}H_{22}Cl_2.Cl_2$, deren Reinheit festgestellt wurde. Die Verbrennungswärmen der beiden KW-stoffe, C_8H_{16} und $C_{12}H_{24}$, ergab bei konstantem Drucke 1252,5 Cal. für den ersten und 1258,9 Cal. für den zweiten. Die Bildungswärmen aus C (Diamant) sind in derselben Reihenfolge 51,5 und 97,1 Cal. (BPar. [3.] **2**. 481—82. Okt.; An. [6.] **17**. 404—9.) Sachsse.

Anorganische Chemie.

Wilh. Vaubel, *Erwiderung auf G. Vortmann's Abhandlung über das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren und Metallsalze.* Vf. hat ebenfalls die Bildung von Polythionsäure beobachtet, dies aber (**89**. II. 552) mitzuteilen vergessen. Vortmann (**89**. II. 737) gegenüber hält er daran fest, dafs der Zerfall der Säure nach:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$$

nicht nach:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O^1)$$

erfolgt, seine Versuche werden fortgesetzt. (B. **22**. 2703—4. 28/10. [27/10.] Giefsen.) Wagner.

Unger, *Über die Hygroskopizität der Schwefelsäure.* Gepulverte Substanzen geben ihre Feuchtigkeit sehr leicht an konz. H_2SO_4 ab, ganze Samen sehr langsam; die Wasserbestimmung fällt, wenn gleichzeitig flüchtige Öle vorhanden sind, nur dann richtig aus, wenn über H_2SO_4 getrocknet wird. Es fragt sich nun, wieviel W. die

[1]) **89**. II. 737 steht irrtümlich S.

H_2SO_4 überhaupt aufnehmen kann, u. in welcher Zeit die Aufnahmefähigkeit erschöpft ist. Die Verss. darüber sind zwar noch nicht ganz abgeschlossen, doch kann nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen als Grenze der Hygroskopizität 20 bis 30% W. bezeichnet werden. Das D. der verd. Schwefelsäure der Pharmakop. kann sich also nicht wesentlich ändern. (PCH. **30**. 607—9. 17/9. Naturforscher-Versammlung Heidelberg.) PROSKAUER.

Henry C. C. Maisch, *Zur Kenntnis des Bors*. Vf. stellte Bor durch Einw. von Magnesiumpulver auf entwässerten Borax dar. Um den Borax wasserfrei zu erhalten, wurde ein hessischer Tiegel in einem Kohlenofen zur hellen Rotglut erhitzt, und in denselben wurde der gevulverte Borax in kleinen Portionen mit Hilfe einer Rinne von Blech eingetragen, wobei Sorge getragen wurde, daſs die geschmolzene M. nicht zum Erstarren kam, weil sonst das erneute Schmelzen sehr schwierig vor sich ging. Das noch flüssige Boraxglas gieſst man auf ein blankes Kupferblech, läſst erkalten, pulverisiert fein und bewahrt das Pulver, welches leicht W. anzieht, im Exsiccator auf. Man mischt es dann mit der halben Menge Magnesiumpulver und erhitzt entweder im schwer schmelzbaren Glasrohr mit der Spitze der Gebläseflamme oder noch besser bei möglichstem Ausschluſs von Luft in einem ganz gefüllten hessischen Tiegel, dessen Deckel mit Lehm verkittet wird, in einem Kohlenfeuer. Man zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel, pulverisiert, kocht erst mit W. aus, trägt dann in verd. HCl unter Abkühlen ein und läſst den Rückstand schlieſslich mit konz. HCl einige Male aufkochen. Man filtriert, wäscht mit W. bis zur neutralen Rk., verdrängt das W. mit A, diesen mit Ä. und läſst an der Luft trocknen. Die beste Ausbeute wurde bei Einw. von 8 g Magnesium auf 15 g Borax erhalten; bei der Umwandelung des erhaltenen Bors in Chlorbor entstanden 15 g desselben. Durch Einw. von Chlor auf das Magnesia enthaltende ungereinigte Reduktionsprod. entstand kein Chlorbor, sondern nur $MgCl_2$, während der aus der Magnesia freigemachte Sauerstoff das Bor oxydierte. Um aus dem gereinigten Bor Chlorbor darzustellen, wurde ein schwer schmelzbares Glasrohr, das etwa 10—20 ccm länger war, als der Verbrennungsofen, an einem Ende ausgezogen und rechtwinklig umgebogen. Dieses Ende verbindet man mit einer in einer Kältemischung stehenden PELIGOT'schen Röhre; die Verschlüsse werden durch gut schlieſsende Korkstopfen hergestellt. Das lufttrockene Bor verteilt man in der Röhre so, daſs man eine 5 mm dicke Schicht erhält, trocknet dasselbe unter Erhitzung im Wasserstoffstrome, läſst in demselben erkalten, verdrängt den Wassertoff durch trockene Luft und leitet trockenes Chlor unter Erwärmen durch die Röhre. Das Chlorbor kondensiert sich fast völlig in der PELIGOT'schen Röhre, die man aber doch zweckmäſsig mit dem Abzug in Verb. bringt. Zur Absorption des im Chlorbor gel. Chlors bringt man Quecksilber in die Fl. und destilliert bei 20° aus der PELIGOT'schen in eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren kürzeres Ende mit der PELIGOT'schen Röhre verbunden ist, und deren längeres Ende in ein Einschmelzrohr reicht, welches mit einer Kältemischung umgeben ist. Man erhält so auch gröſsere Mengen Chlorbor auf ziemlich billigem Wege (Inaugural-Diss. unter Leitung von GATTERMANN; CAz. **7**. 359—60, 369 u. 379.) BODLÄNDER.

G. Vortmann u. **C. Padberg**, *Über die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf Metallsalze*. Im Anschluſs an die Unterss. von VORTMANN (**88**. 887) wurde die Einw. auf Pb, Tl, Cd, Zn, Fe, Mn, Co u. Ni untersucht. Doppelsalze wurden 1. aus äquivalenten Lagg. von Metallsalzen u. $Na_2S_2O_3$ durch Fällen mit A. erhalten, nämlich: $PbS_2O_3,3Na_2S_2O_3 + 12H_2O$ (aus Pb-Acetat), $Tl_2S_2O_3,2Na_2S_2O_3 + 8H_2O$ (aus $TlSO_4$); $3CdS_2O_3,Na_2S_2O_3 + 9H_2O$, $2CdS_2O_3,Na_2S_2O_3 + 7H_2O$, $CdS_2O_3,3Na_2S_2O_3 + 9H_2O$, gelbe Blättchen (alle Cd-Salze aus $Cd(NO_3)_2$), $2ZnS_2O_3.3Na_2S_2O_3 + 10H_2O$ (aus ZnJ_2); $FeS_2O_3,3Na_2S_2O_3 + 8H_2O$ (aus FeJ_2), $CoS_2O_3.3Na_2S_2O_3 + 15H_2O$ (aus $CoCl_2$).

Die Salze $FeS_2O_3 + 5H_2O$, $MnS_2O_3 + 5H_2O$, $CdS_2O_3 + 2H_2O$ wurden durch Verreiben von $Ba_2S_2O_3$ mit den konz. Sulfatlsgg., Filtration vom $BaSO_4$ und Ausfällung mit A. erhalten. JOCHUM's Salze $5Na_2S_2O_3.2CoS_2O_3 + 25H_2O$, $5Na_2S_2O_3.2PbS_2O_3 + 60H_2O$, konnten nicht erhalten werden, ebenso kein reines Salz aus $ZnSO_4$. Das nach seiner Vorschrift dargestellte Ni-Salz ist $NiS_2O_3.6NH_3 + 3H_2O$. (B. **22**. 2637—41. 28/10. [15/10.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

G. Vortmann und **C. Padberg**, *Über die Einwirkung des Schwefels auf einige Metallsalzlösungen.* Manche Metallsalzlsgg. werden beim Kochen mit S als Sulfide gefällt, nach älteren Angaben scheint es, als ob Oxydulsalze leichter gefällt werden. Bildet das Metall zwei Salzreihen, so wird beim Kochen der Salze des niederen Oxyds die Hälfte des Metalls als Sulfid abgeschieden, die andere wird oxydiert u. bleibt in Lsg. Bei Ggw. von viel freier Säure bleibt alles Metall in Lsg. So verhalten sich $SnCl_2$, Cu_2Cl_2, $Hg_2(NO_3)_2$. Hg_2Cl_2 wird in geringem Maße in HgS und $HgCl_2$ verwandelt. Nicht verändert werden durch S wss. Lsgg. der Sulfate von Mn, Fe, Ni, Zn, Cd und saure Lsgg. von $BiCl_3$, $SbCl_3$, $H_2Cl_2O_4$, $H_2Cl_2O_2$. Unlösliche Ag-Salze werden kaum geschwärzt. (B. **22**. 2642—44. 28/10. [15/10.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Charles F. Mabery, *Eine neue Methode zur Darstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid* (vgl. **89**. II. 843). Vf. laugt Aluminiumkupferlegierungen mit HCl-Gas aus, verwendet also das von NILSON und PETTERSSON (ZP. **1**. 479) angegebene Prinzip. Um das Zusammenschmelzen des Cu zu verhindern, wird die Legierung mit etwas Holzkohle gemischt, man erhitzt in Graphit- oder Thonretorten bis eben unter den Glühpunkt (?). (B. **22**. 2658. 28/10. [7/8.].) WAGNER.

Wilhelm Hampe, *Untersuchungen über das Eisenoxydhydrat.* Aus reinem Eisenchlorid durch Ammoniak gefälltes Oxydhydrat zeigte folgende Zus.:

	Durchschnittlicher Glührückstand (Fe_2O_3)	Glühverlust (H_2O)
des bei 20° gefällten Oxydhydrates	51,4%	48,6%
„ 0° „	54,6 „	45,4 „
„ 25° „	50,4 „	49,6 „
„ 30° „	46,1 „	53,9 „
„ 40° „	sehr schwankende	Werte
„ 60° „	66,2 „	33,8 „
„ 80° „	70,1 „	29,9 „
„ 100° „	sehr schwankende	Werte.

Die Temperatur von 40° scheint ein Grenzpunkt zu sein, dessen Überschreitung eine plötzliche u. tiefgreifende Zers. des Eisenoxydhydrates zur Folge hat. Dieselbe Erscheinung vollzog sich auch bei 100°. Dort schwankte der Glührückstand von 43,9 bis 53,2%, hier von 72,3—92,7%, und der Glühverlust von 46,8—56,6%, resp. von 6,1 bis 27,7%. Proben, bei 100° gefällt, welche einen Wassergehalt von 6,1—7,3% zeigten, waren nicht mehr schwarz, wie alle anderen Hydroxyde, sondern eigentümlich rotbraun mit violettem Schimmer. Dieselbe Farbe nahm auch Eisenoxydhydrat an, welches in einer bei 100° mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre etwas über 100° erhitzt worden war. Das bei 20° hergestellte Hydrat hielt das chemisch gebundene W. ziemlich fest, wie Austrocknungsverss. darthaten. (Diss. [31/5.] Berlin.) PROSK.

Georg Kassner, *Weitere Beobachtungen über das Ferricyankalium.* Wie Vf. früher (**89**. II. 840) gefunden, tritt aus Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von freiem Alkali eine O-Entwickelung ein, wobei sich gelbes Blutlaugensalz bildet. Aber auch Mono- und Dicarbonate der Alkalien treten unter diesen

Umständen ihr Metall an das Ferricyankalium ab, unter Entwickelung von CO_2. Der Anwendung des Ferricyankaliums als Oxydationsmittel für technische Zwecke, namentlich zum Bleichen, steht hinderlich im Wege, daſs sich diese Bleichwirkung nur in alkal. gemachten Bädern äuſsert, da z. B. Wolle, Seide, Federn etc. diese Behandlung nicht vertragen. Aufserdem müſste man für solche Zwecke ein Mittel haben, um das verbrauchte Bleichbad, d. h. die verd. Ferrocyankaliumslg., wieder rasch und billig aufzufrischen.

Läſst man Ferricyankalium mit starker, etwa 20 %ig. Kalilauge und etwas Kalkmilch unter zeitweisem Umschütteln in einem lose verschlossenen Gefäſse stehen, so geht allmählich das rote in das gelbe Blutlaugensalz über. Hierbei entweicht O in kleinen Blasen. Als Vf. ferner Kalkmilch, etwas Kalilauge und Ferricyankalium in ein Glasrohr einschmolz und dies bis auf 180° erhitzte, fand er das Salz zum gröſsten Teil zerlegt in Eisenoxyd, Ammoniak, Cyankalium und Ferrocyankalium. (ChZ. **13**. 1407. 23/10.) SACHSSE.

Laube, *Aufbereitung von Uranrückständen.* Die bei Titrationen von Phosphorsäure erhaltenen Rückstände sammelt man in einem groſsen Topfe unter Abgieſsen der klaren Lsg., erhitzt die breiige M. mit direktem Dampf oder in einem eisernen Topf über freiem Feuer zum Sieden und setzt so lange Krystallsoda zu, bis der Nd. im wesentlichen gel. erscheint. Ohne zu filtrieren, fügt man nach dem Erkalten NH_3 im deutlichen Überschuſs zu und dann unter Umrühren so viel von einer aus gleichen Teilen Ammoniumsulfat und Magnesiumsulfat bestehenden Mischung, bis alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt ist. Man läſst 12 Stdn. stehen, hebert ab, wäscht den Rückstand mit ammoniakalischem W. und filtriert ihn ab. Die vereinigten alk. Fll. werden mit HCl oder H_2SO_4 neutralisiert, durch Kochen von gel. CO_2 vollständig befreit und in der Hitze mit NH_3 versetzt, wobei Uranoxydammon fällt, welches durch Dekantieren mit h. W., dem man zuletzt eine geringe Menge eines Ammonsalzes zusetzt, gereinigt wird. Zur Darst. von Urannitrat löst man in einem Überschuſs von HNO_3 und dampft ein, wobei sich das Salz chemisch rein in Krystallen ausscheidet; die Mutterlauge wird bis zur nächsten Aufbereitung aufbewahrt. (ZAng. **89**. 475; Pommerensdorf bei Stettin.) BODLÄNDER.

G. Vortmann u. **E. Morgulis**, *Über Mercuri-Kobaltammoniumsalze.* Fällt man die Lsgg. der Quecksilbersalze der Kobaltammoniumchloride durch KHO oder NaOH, so entstehen rote Ndd. neuer Doppelsalze, in welche der Ammoniakwasserstoff zum Teil durch — Hg.Cl oder — HgOH vertreten ist. Die Verbb. sind leicht zersetzlich, dies um so mehr, als die Menge des Ammoniaks abnimmt. Die Zusammensetzung der Ndd. hängt von der Menge des $HgCl_2$ und der Menge des Alkalis ab.

Erhalten sind aus Luteokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6$, die Verbindungen $Co_2N_{12}H_{28}\{(HgCl)_6 \atop (HgOH)_2\}Cl_6$, $Co_2N_{12}H_{26}(HgOH)_6Cl_6$, $Co_2N_{12}H_{22}(HgOH)_4.Cl_6$, aus Purpureokobaltdekaminchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}$, die Verbb. $Co_2N_{10}H_{22}\{(HgCl_6) \atop (HOH)_2\}Cl_6$ und $Co_2N_{10}H_{22}(HgOH)_8.Cl_6$, aus Rosekobaltdekaminchlorid, $Co_2N_{10}H_{24}(HgOH)_6Cl_6$ und $Co_2N_{10}H_{24}(HgOH)_6Cl_4(OH)_2$, aus Purpureokobaltoktaminchlorid, $Co_2N_8H_{16}\{(HgCl)_4 \atop (HgOH)_4\}Cl_6$, $Co_2N_8H_{16}(HgOH)_8.Cl_6$, $Co_2N_8H_{16}(HgOH)_8.Cl_4(OH)_2$, und aus Roseokobaltoktaminchlorid, $Co_2N_8H_{16}\{(HgCl)_6 \atop (HgOH)_2\}Cl_6$, $Co_2N_8H_{16}(HgOH)_8Cl_2$, $Co_2N_8H_{16}(HgOH)_8.Cl_4(OH)_2$. (B. **22**. 2644—48. 28/10. [15/10.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Emil Petersen, *Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga.* (III. Abhandl.; Forts. v. 741.) Aus der schwach grünlichen Lsg. der Vanadinsäure in Fluorwasserstoffsäure lassen sich freie Fluoride nicht darstellen, dagegen Doppelfluoride, welche als Doppelsalze von Fluorkalium und Fluorammonium mit

Vanidinfluoriden, bzw. Oxyfluoriden aufgefaſst werden können. Die beständigsten unter diesen, dem Pentoxyd entsprechenden Verbb. sind die des Vanadindioxyfluorids; sie sind luftbeständig, und die Kaliumsalze können ohne Veränderung bis auf 100° erhitzt werden. Die Verbb. des Vanadinoxytrifluorids, VOF_3, oder Kombinationen dieses mit dem Pentafluorid, VF_5, oder dem Dioxyfluorid sind in der Regel luftbeständig, werden aber durch W. oder durch Erwärmen auf 100° zers. Solche Verbb. sind u. a.: 1. Kaliumvanadinoxytrifluorid, $2KF, VOF_3$; 2. Kaliumvanadinpentafluoridoxytrifluorid, $4KF, VF_5, VOF_3$, weiſse feine Nadeln; 3. Wasserstoffkaliumvanadinoxytrifluorid, $HF, 3KF, 2VOF_3$, seideglänzende Prismen; 4. Kaliumvanadindioxyfluorid, a. $2KF, VO_2F$, goldgelbe Prismen, b. $3KF, 2VO_2F$, gelbe, strahlige Aggregate. 5. Von den entsprechenden Ammoniumdoppelsalzen sei das in fast regulären goldgelben Oktaedern krystallisierende Ammoniumvanadindioxyfluorid, $3NH_4F, VO_2F$, welches u. a. durch Versetzen der erwärmten Lsg. des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniak bis zu noch ganz deutlich saurer Rk. erhalten wird, hervorgehoben. Keine der Verbb. läſst sich direkt mit den Verbb. der Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems vergleichen, jedoch ist eine gröſsere Annäherung zu den Verbb. des Niob-Tantals, als zu denen des Arsens und Antimons erkennbar, von denen die Doppelfluoride beständiger sind. Im ganzen kennt man von Niob und Tantal Doppelfluoride von RF_5, $RF_5—ROF_3$, ROF_3, $HF—ROF_3$, $3ROF_3—RO_2F$, RO_2F und schlieſslich Verbb. des Niobpentoxyds mit Fluorkalium. Letztere beide, miteinander geschmolzen, liefern wl., krystallinische Salze, welche für 1 Mol. Niobsäure 1 oder $1^1/_2$ Mol. Fluorkalium enthalten: Niobpentoxydfluorkalium, a. $2Nb_2O_5, 3KF, 5H_2O$, weiſs, blätterig; b. $Nb_2O_5, KF, 3H_2O$, Prismen. — In einem Anhang bespricht Vf. die Unterss. von H. Baker (Chem. Soc. **33**. 388) über Doppelfluoride des Vanadiums, welcher sieben verschiedene Verbb. beschreibt, unter denen vier identisch mit solchen vom Vf. gefundenen sind. Daſs Baker, mit Ausnahme einer einzigen, andere Formeln aufstellt, rührt nach Vf. von einem Fehler seiner Fluorbestimmungsmethode her. Zum Schluſs beschreibt Vf. die Darst. reiner Vanadinsäure aus Frischschlacke von Taberg (0,87 % Vanadinsäure liefernd), welche fein pulverisiert zunächst mit Salzsäure (D. 1,18) behandelt wird. Die salzsaure Lsg. wird mit pulv. Guſseisen und dann nach beendigter Wasserstoffentwickelung mit Natriumacetat, Essigsäure und Natriumphosphat versetzt. Das niedergeschlagene Phosphatgemisch, in welchem sich das gesamte Vanadinsesquioxyd befindet, wird geglüht, mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit W. ausgezogen, gekocht, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, mit festem Chlorammonium gefällt und der Nd. nach dem Lösen in Ammoniak und Fällen mit Chlorammon in Ammoniumvanadat, $(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4H_2O$, umgewandelt, aus welchem nach dem Rösten und Behandeln mit Salpetersäure durch Schmelzen die Vanadinsäure in granatroten Prismen gewonnen wird. (Jpr. **40**. 271—96. 18/19. Kopenhagen. Univ.-Lab.) Wachter.

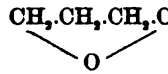
Ludwig Münzing, *Die Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure.* Vf. hat die über die Vanadinschwefelsäuren existierenden Angaben einer nochmaligen Kritik an der Hand genauester Analysen unterworfen und gelangte dabei zu folgenden Schlüssen: Die beiden, von Berzelius beschriebenen Verbb., das gelbe, zweifach schwefelsaure und das braune, dreifach schwefelsaure Vanadinpentoxyd existieren in der That, indessen ist der erstere Körper noch in einer anderen Form bekannt, welche äuſserlich sehr dem dreifach schwefelsauren Salze ähnlich sieht. Wasserhaltige Verbb. zwischen H_2SO_4 und V_2O_5, wie sie Fritsche und Ditte erhalten haben wollen, sind bisher nicht dargestellt worden; der gelbe oder orangefarbene Körper, welchen die Beiden erhalten, ist identisch mit dem von Berzelius dargestellten. Gerland, welcher bei seinen Verss. von einem ganz anderen Punkte ausging, stellte zuerst „neutrale schwefelsaure Vanadinsäure", $V_2O_5 3SO_3$, dar, und gewann daraus die „basische" zweifach schwefelsaure Verb. Seine angeblich oktaëdrische Verb. $V_2O_5 3SO_3$

scheint identisch zu sein mit der braunen Modifikation des zweifach schwefelsauren V_2O_5. Die dreifach schwefelsaure Verb. hat derselbe nur in ganz zersetztem Zustande vor sich gehabt. Die Annahme, daſs die Salze, welche Vf. darstellte, Anhydride von Doppelsäuren darstellen, oder daſs das mit K_2SO_4 gebildete Doppelsalz das Salz einer eigentümlichen Doppelsäure sei, ist durch keinen Versuch bewiesen, so daſs es als Doppelsalz zu betrachten ist, dessen eine Komponente ein schwefelsaures Vanadinpentoxyd darstellt: $(KVO_3.K_2SO_4.V_2O_5.2SO_3) + 9aq$. (Diss. [29/7.] Berlin. Lab. d. Bergakad.) PROSKAUER.

Organische Chemie.

Giacomo Ciamician u. **F. Anderlini**, *Über die Tetrabromide des Diallyls.* (B. **22**. 2497—2500. — C. **89**. II. 489.) WAGNER.

A. Lipp, *Über γ-Pentylenglykol und sein Anhydrid (Tetrahydromethylfurfuran.* Der Vf. ergänzt die Angaben von FREER u. PERKIN jun. (B. **19**. 2566) über *γ-Pentylenglykol*, $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. 20 g Acetopropylalkohol (**89**. II. 24) werden in 40—60 g W. gelöst u. mit Portionen von je 50 g 30%igem Na-Amalgam reduziert. Zeitweilig wird mit HCl neutralisiert. Zugesetzt werden 450 g Amalgam. Nach 24 Stunden wird das Glykol durch K_2CO_3 abgeschieden, Ausbeute 17 g. K_{718}. 219—220°, unzersetzt flüchtig, sll. in W., A., Chlf., unl. in PAe., wl. in feuchtem Ä., leichter in wasserfreiem, D^0_0. 1,0003. Mit BrH gesättigt entsteht bei 100° nach 2—3 Stunden nicht das Bromhydrin, sondern *γ-Pentylenoxyd* u. *Dibromür*, mit verd. BrH (35 bis 40%) entsteht glatt das Oxyd:



mit 3—4 Tln. rauch. BrH aber nur das Dibromid $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$, fl., K_{718}. 200—202° unter teilweiser Zers., unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., CS_2. Das Oxyd entsteht auch aus dem Glykol durch 60 bis 66%ige H_2SO_4 (11 g statt 14 aus 17 g Glykol), fl., K_{716}. 77—78°, zll. in W. (1 : 10), unl. in K_2CO_3-Lsg., sll. in A., Ä., Chlf., wird weder durch ammoniakalische Ag-Lsg., FEHLING'sche Lsg. oder essigsaures Phenylhydrazin verändert, D^0_0. 0,8748. Gegen W. ist das Oxyd auch noch bei 200° beständig, desgleichen gegen wss. NH_3, 60 bis 65%ige BrH erzeugt aber das Dibromid. Nach allem verhält sich *γ*-Pentylenglykol ganz ähnlich wie *δ*-Hexylenglykol. (B. **22**. 2567—73. 28/10. [9/10.] München.) WAGNER.

Charles F. Mabery und **Albert W. Smith**, *Über einige substituierte Akryl- und Propiolsäuren.* Aus *α-β*-Dichlorakrylsäure in CS_2-Lsg. entsteht durch trockenes Cl im Sonnenlicht *Tetrachlorpropiolsäure*, $CHCl_2.CCl_2.COOH$, rhombische Krystalle aus Chlf., F. 76°, zl. in W., ll. in heiſsem Chlf. u. CS_2, wl. in kaltem Chlf. u. CS_2, $Ba(C_3HCl_4O_2)_2$, Prismen, $Ca(C_3HCl_4O_2)_2$, Nadeln, $AgC_3Cl_4HO_2$, $KC_3HCl_4O_2$, Tafeln. *Bromdichlorpropionsäure*, $C_3HBrCl_2O_2$, aus *α-β*-Dichlorakrylsäure mit 60%iger BrH bei 110—120°, schiefe Prismen aus h. CS_2, F. 75—76°; *Chlorbromoxyakrylsäure*, $C_3H_2BrClO_3$, aus Brompropiolsäure u. unterchloriger Säure, sll. in h. W., F. 104—105°. (B. **22**. 2659—60. 28/10. [7/8.].) WAGNER.

Arnold Wiens, *Über die spezifischen Volume einiger Ester der Oxalsäurereihe.* Diese von W. LOSSEN als XII. der fortlaufenden Unterss. über die physikalischen Eigenschaften flüssiger Verbb. mitgeteilte Arbeit behandelt zunächst die Darst. einfacher Ester, d. h. solcher, welche das nämliche Alkyl zweimal enthalten, und gemischter Ester der Oxalsäure, welch letztere durch Einwirkung von Alkyloxalylchloriden auf Alkohole erhalten wurden. Methyloxalylchlorid (K. 125°). Propyloxalylchlorid (K. 149°). Neben den gemischten Estern erhält man selbst bei sorgfäl-

tiger Vermeidung einer heftigen Rk. durch Abkühlung stets auch einfache Ester. Die gemischten Ester der Malon- und Bernsteinsäure wurden aus den Silbersalzen der Alkylsäuren mittels Jodalkyl gewonnen, und sind auch bei der Darst. dieser Silbersalze, bezw. der entsprechenden Kaliumsalze, aus welchem diese erhalten wurden, gewisse Vorsichtsmafsregeln zu beobachten. Bei Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Ester fand sich eine mehr oder weniger leichte Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur, selbst bei der Destillation unter vermindertem Drucke, so dafs die aus den Bestimmungen berechneten Gleichungen nur bis zu den Temperaturen zuverlässige Werte geben, welche wirklich erreicht wurden. Vf. stellt nun die bei 17 Estern bei verschiedenen Temperaturen berechneten und beobachteten Volume zusammen u. giebt dann die benutzten Gleichungen und die Resultate an. Letztere sind z. B.: 1. *Oxalsaures Methyläthyl*, S = 173,7°; $D_0^0 = 1{,}15565$; korr. $V = 1 + 0{,}0_3 95597\,t + 0{,}0_6 27\,055\,t^2 - 0{,}052021\,t^3$; $V_0^s = 1{,}2204$, $d_0^s = 0{,}94693$, SV = 139,1. — 2. *Oxalsaures Propyl*, SV = 215,4. — 3. *Oxalsaures Butyl*, SV = 258,4 etc.

Eine folgende Tabelle enthält für 22 Ester der Oxalsäurereihe die Molekularvolume bei 0° und beim Siedepunkte, ferner die Molekularvolume von 30 weiteren Estern von Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ bei 0°, und ergiebt sich bei Vergleichung der Molekularvolume beim Siedepunkte, dafs bei den metameren Estern der Oxal-, Malon-, Bernstein- und Glutarsäure mit normalen Alkylen das Molekularvolum um so kleiner ist, je gröfser der Kohlenstoffgehalt des Säureradikals ist. Dasselbe ist meistens auch beim K. beobachtet, und sind nur zwei Ausnahmen vorhanden, welche wohl durch die Unsicherheit der Bestimmung beim Siedepunkt (s. o.) bedingt sind. Ferner geht aus der Tabelle hervor, dafs bei dem Siedepunkte die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechenden Volumdifferenzen mit dem Kohlenstoffgehalte der homologen Reihen wachsen, und ist gleiches auch für Ester einbasischer Säuren, Äther, Phenoläther und Alkyljodide beobachtet:

Z. B.	Oxalsaures Äthylmethyl, $C_5H_8O_4$,	MV beim	Siedepunkte	139,1
	Differenz für C_6H_{12}			145,8
	Oxalsaures Äthylheptyl, $C_{11}H_{20}O_4$	„	„ „	284,9
	Bernsteins. Äthylmethyl, $C_7H_{12}O_4$	„	„ „	184,6
	Differenz für C_6H_{12}			147,7
	Bernsteins. Äthylheptyl, $C_{13}H_{24}O_4$	„	„ „	332,3,

Hinsichtlich der Molekularvolume bei 0° gestattet die gröfsere Zahl und gröfsere Genauigkeit der Bestimmungen, die Abhängigkeit derselben von der rationellen Zusammensetzung eingehender zu verfolgen. Dem Wachstume der empirischen Formel um CH_2 entspricht verschiedene Volumdifferenz je nach der Weise, wie dieses zu Stande kommt, und werden hiernach folgende Klassen homologer Verbb. unterschieden: I. C_nH_{2n+1} geht in $(CH_2)_x.C_nH_{2n+1}$ über. Hierher gehört der Übergang aller kohlenstoffärmeren normalen Alkyle in kohlenstoffreichere, ebenfalls normale, ferner auch der von Isopropyl in Isobutyl und Isoamyl. Als durchschnittliche Volumdifferenz wurde für CH_2 rund = 16,8 gefunden, wobei alle Methylester absichtlich weggelassen sind. In Übereinstimmung mit den an Äthern, Phenoläthern und Fettsäureestern gemachten Beobachtungen ist die Differenz zwischen Methyl- u. Äthylestern der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ gröfser, als die durchschnittliche gefunden worden, und zwar beträgt dieselbe rund 18,1. — II. CH_2 geht in $(CH_2)_n$ über. Gemeint sind die Ester der homologen Säuren $(CH_2)_n(CO_2H)_2$ mit gleichen Alkylen. Durchschnittsdifferenz für CH_2 = 16,0 gefunden. III. CH_2 geht in $C{<}^{CH_3}_{H}$ über, d. h. Übergang von Äthyl in Isopropyl, Butyl in Isoamyl, Malonsäureester in Methylmalonsäureester. Als Durchschnittsdifferenz für CH_2 wurde gefunden rund = 17,7.

Beispiel: Berechnung des Molekularvolums des *bernsteinsauren Isoamyls:*

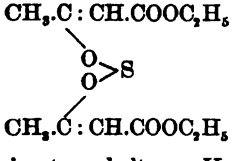
Molekularvolum des oxalsauren Äthyls			132,1
Dazu für Übergang in bernsteinsaures Äthyl	2.16	=	32,0
„ „ „ Butyl	4.16,8	=	67,2
„ „ „ Isoamyl	2.17,7	=	35,4
		MV bernsteins. Isoamyl	266,7.

Zu bemerken ist, daſs das Molekularvolum des oxalsauren Äthyls als Ausgangspunkt der Berechnung durch die völlig übereinstimmenden Beobachtungen von KOPP, WEGER, PERKIN und BRÜHL genau festgestellt ist. Das Molekularvolum eines Methylesters wird aus dem des entsprechenden Äthylesters durch Abzug von 18,1 oder 2.18,1 ermittelt. Schlieſslich giebt Vf. in einer Tabelle die Ausdehnung der verschiedenen Ester von 10 zu 10 Grad an. (A. **253**. 289—318. 12/9. [24/4.] Univ.-Lab. Königsberg.) WACHTER.

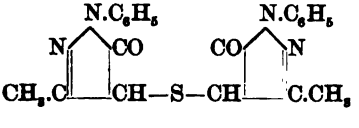
K. Buchka u. **Ch. Sprague**, *Über den Thiacetessigester*. BUCHKA hat B. **18**. 2090 für den aus S_2Cl_2 u. Natracetessigester nach:

$$2CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + S_2Cl_2 = S + 2NaCl + C_{12}H_{18}O_6S$$

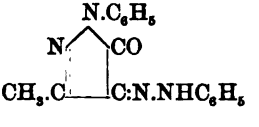
entstehenden Thiacetessigester die Formel: $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.COOC_2H_5\\ >S\\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5\end{matrix}$ aufgestellt. Denselben Körper erhielt DELISLE (**87**. 984) aus Acetessigester und SCl_2 und faſste ihn als:



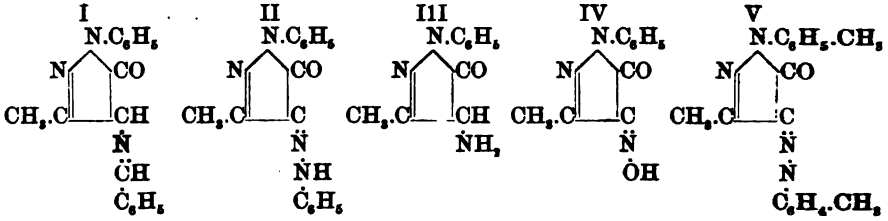
auf, SCHÖNBRODT **89**. II. 652 erhielt ihn ausKupferacetessigester beim Erhitzen mit S u. Bzl. Ihm gelang die Spaltung in Thiodiglykolsäure, wodurch BUCHKA's Formel bestätigt wird. I. Zur *Darstellung* eignet sich am besten das von DELISLE veröffentlichte Verfahren, aus 100 g Acetessigester werden 60—70 g Thiacetessigester erhalten. II. Die *Molekulargewichtsbestimmung* in Eisessig nach RAOULT ergab 251 u. 261 statt 290. III. Über d e n F. liegen sehr abweichende Angaben vor. Bestimmt man ihn im Haarröhrchen und im Wasserbade unter Umrühren, so liegt er, gleichgiltig, ob die Krystalle aus A., Bzl. oder Eisessig erhalten sind, im Mittel bei 76°. IV. Der Thiacetessigester liefert ein *Na-Salz*, $C_{12}H_{16}O_6SNa_2$. V. Beim Vers., ein Hydrazon darzustellen, wurde *Phenylmethylpyrazolonazobenzol* (KNORR **89**. II. 652) erhalten. Intermediär dürfte ein schwefelhaltiges Prod. entstehen:



und daraus 2 Mol.



SCHÖNBRODT (**89**. II. 652) hat nun aus Chlor-, Brom- oder Jodacetessigester durch Phenylhydrazin eine als *Phenylmethylisonitrosopyrazolon* (IV.) bezeichnete Verb. erhalten. Diese Verb. ist aber nichts anderes als *Phenylmethylpyrazolonazobenzol*, die Bk. verläuft also wie beim Thiacetessigester. SCHÖNBRODT's Beweise sind zunächst die Verb. der mit Zn u. Eisessig reduzierten Lösung mit Benzaldehyd zur Benzylidenverb. des Phenylmethylamidopyrazolons, aber eben diese Verb. entsteht auch unter gleichen Bedingungen aus Phenylmethylpyrazolonazobenzol (II), welches durch Zn u. Eisessig nach KNORR in Anilin u. Phenylmethylamidopyrazolon (III) gespalten wird. Gleiches gilt für den Beweis der auf der Bildung von Rubazonsäure als Oxydationsprod. des Phenylmethylamidopyrazolons:



Bei der Reduktion der SCHÖNBRODT'schen Verb. — angeblich IV — erhielten Vff. aufser der Verb. III auch Anilin, so dafs nicht IV, sondern II vorliegt.

Neben dem Phenylmethylpyrazolonazobenzol entsteht ein zweiter noch zu untersuchender Körper. VI. Auch mit p-Tolyl u. α-Naphtylhydrazin etc. vereinigt sich der Thiacetessigester in entsprechender Weise.

p-Tolylmethylpyrazolonazotoluol, $C_{18}H_{18}N_4O$ (V), rotgelbe Nadeln aus Chlf, F. 216—217°, auch hier entsteht ein Nebenprodukt. (B. **22**. 2541—56. 28/10. [1/10.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Giacomo Ciamician u. **P. Silber**, *Über einige Derivate des Dichlormaleïnimids.* (B. **22**. 2490—97. — C. **89**. II. 493.) WAGNER.

G. Magnanini, *Über die Bestimmung der Molekulargröfse der Iminankydride der Pyrrol- und Indolcarbonsäuren nach der Raoult'schen Methode.* (B. **22**. 2501 bis 2503. — C. **89**. II. 121.) WAGNER.

F. Anderlini, *Über Nitro-α-carbopyrrolsäuren.* (B. **22**. 2503—6. — C. **89**. II. 320. 494.) WAGNER.

F. Anderlini, *Über das Pyrrolin.* (B. **22**. 2512—15. — C. **89**. II. 586.) WAGNER.

C. U. Zanettti, *Über einige Derivate der Alkylpyrrole.* (B. **22**. 2515—19. — C. **89**. II. 586.) WAGNER.

J. Formánek, *Beitrag zur Kenntnis des Rubeanwasserstoffes.* Bei einer Analyse wurde beobachtet, dafs die durch CNK entfärbte Cu-Lsg. bei Prüfung auf Cd durch H_2S gerötet wurde, bez. einen roten Nd. absetzte. Derselbe ist *Rubeanwasserstoff*, $NH_2.CS.CS.NH_2$. Die Bildung erklärt Vf. aus dem bei der Umsetzung von CNK u. CuO zu Kaliumkupfercyanür freiwerdenden Cyan. (B. **22**. 2655—56. 28/10. [15/10.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

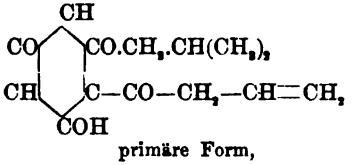
Karl Seubert, *Einige physikalische Konstanten von Halogensubstitutionsprodukten des Benzols und Toluols.* Die reinen Präparate FEITLER's (**89**. II. 433) hat Vf. benutzt, um einige ihrer Konstanten zu bestimmen.

	D. 20/20°	$\frac{M}{d}\left(\frac{n^2-1}{n^2-2}\right)$ gefunden	berechnet	F.
Chlorbenzol	1,10555	31,05	31,38	
Brombenzol	1,49297	33,88	34,31	Erstarren in fester CO_2
Jodbenzol	1,83460	38,99	39,50	
o-Chlortoluol	1,08323	35,69	35,98	
m-Chlortoluol	1,07677	35,87	35,98	fest in CO_2 und Äther
p-Chlortoluol	1,07123	35,87	35,98	
o-Bromtoluol	1,42417	38,50	38,91	7,4°
m-Bromtoluol	1,41183	38,64	38,91	Erstarren in fester CO_2
p-Bromtoluol	D 32/20° 1,39169	38,60	38,91	26,2°

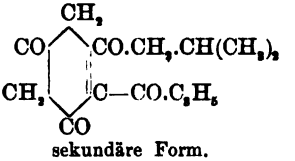
(B. **22**. 2519—24. 28/10. [1/10.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. A. Sworn, *Reaktion von Benzochinon mit Cyankalium.* Während Cyanwasserstoff mit Benzochinon nicht reagiert, verbindet sich letzterer Körper leicht mit einem Molekül Cyankalium zu einer nur in wss. Lsg. erhaltenen dunkelgrünen Verb. Kocht man die Lsg., so entweicht Cyanwasserstoff, aber kein Chinon, und letzteres wird erst durch Zufügung von Silbernitrat in Freiheit gesetzt. Anthrachinon giebt keine solche Verb. (ChN. **60**. 187.) BODLÄNDER.

Hugo Schiff, *Zur Konstitution der Filixsäure* (s. **89**. I. 677). Ausgehend von der von A. GRABOWSKI, E. LUCK und G. DACCOMO aufgestellten Formel der Filixsäure, $C_{14}H_{16}O_5$, u der Erfahrung, dafs dieselbe beim Schmelzen mit Kalihydrat sich in Isobuttersäure und Phloroglucin spaltet, während mittels konz. Kalilauge aufser diesen Spaltungsprodd. ein Körper von der Zus. eines Monobutyrylphloroglucins erhalten wird, läfst sich auf Grund weiterer Thatsachen für die Filixsäure (Butyrophloroglycylallylketon), folgende Formel aufstellen:



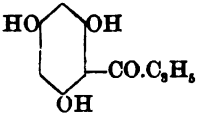
primäre Form,



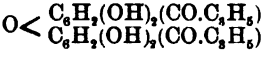
sekundäre Form.

Durch Abspaltung mittels Kalilauge erhält man Isokrotonylphloroglucin (I), welches unter Wasserverlust in Isokrotonylphoroglucid (II) übergeht. Das Auftreten des Dioxynaphtochinons (III), welches dann durch weitere Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure übergeht, erklärt sich durch Schliefsen einer neuen Kette aus dem Isokrotonylphloroglucin:

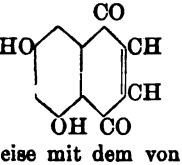
I



II



III



Die von DACCOMO aufgestellte Formel stimmt in keiner Weise mit dem von ihm beschriebenen Polyphenylhydrazid der Filixsäure, und ist es wahrscheinlich, dafs bei Bildung des Hydrazids das Butyrylphenylhydrazin abgespalten wird, und dafs das Spaltungsprod. $C_{10}H_{10}O_4$ in seiner sekundären Form sich mit 3 Mol. Phenylhydrazin umsetzt. Es ist nunmehr zu untersuchen, ob der Seitenkette wirklich die Formel $CO—C_6H_5$ zukommt, u. welche Stellung dieselbe zu dem Kohlenstoffatom einnimmt, welches das Isobutyryl trägt (o- oder p), wenn letzteres wirklich im Phloroglucin steht, wie es sehr wahrscheinlich ist, und nicht in der Seitenkette. (**A. 253**. 336—42. 12/9. Florenz. Univ.-Lab.) WACHTER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Untersuchungen über das Apiol.* (B. **22**. 2481—90. — C. **89**. II. 589.) WAGNER.

Emil A. Werner, *Benzylammoniumsuccinate und ihre Derivate.* 1. *Normales Succinat*, $C_2H_4(COONH_2C_7H_7)_2$, in gewöhnlicher Weise aus Bernsteinsäure und Benzylamin dargestellt, ist in W. und A. ll. und schwierig zum Krystallisieren zu bringen, es schm. bei 144—145°. 2. Das *saure Salz*, $C_2H_4.CO_2NH_2C_7H_7.CO_2H + H_2O$, ist ebenfalls ll. u. schm. wasserfrei bei 116—117°. 3. *Succinbenzylimid*, $C_2H_4(CO)_2N.CH_2.C_6H_5$, wird durch schnelle Destillation der Succinate erhalten, man stellt es aber besser durch Einw. von Benzylchlorid auf eine Mischung von Succinimid mit alkoh. Kali oder Natron dar. Die Verb. krystallisiert aus A. in glänzenden Prismen, welche bei 98—99° schm. und zwischen 390—400° unzers. destillieren, ll. in A., Chlf., h. Bzl., weniger l. in Ä., CS_2 und h. W. Beim Kochen der Verb. mit alkoh. Lsg.

von Kali oder Natron wird sie in Bernsteinsäure und Benzylamin zers., rascher findet diese Zers. beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 145—150° statt. 4. *Succinbenzylaminsäure*, $C_2H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5.COOH$, wird dargestellt durch Kochen des Imids mit einer wss. Lsg. von Bariumhydroxyd und Fällen des Prod. mit HCl. Prismen, welche bei 139° schm., unl. in k. W., wl. in h. W. Das Silbersalz, $C_{11}H_{12}NO_3Ag$ bildet ein perlmutterglänzendes Krystallpulver u. ist in W. oder A. unl. Das Ba-Salz ist $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ba$. 5. *Succindibenzylamid*, $C_2H_4(CO.NH.CH_2.C_6H_5)_2$. Zur Darst. wird Äthylsuccinat in alkoh. Lsg. mit Benzylamin erhitzt. Glänzende Krystalle, welche bei 205—206° schm., wl. in Ä. u. Chlf., unl. in W. 6. *Succinmonobenzylamid*, $C_2H_4.CO.NH_2.CH_2.C_6H_5.CONH_2$. Durch Einw. von NH_3 auf Succinbenzylimid, bei 189° schm. Krystalle. Die Verb. gleicht in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Diamid, von welchem es sich durch die Leichtigkeit unterscheidet, mit der es beim Kochen mit Alkalien NH_3 abgiebt.

Das normale Benzylammoniumsuccinat zersetzt sich sehr leicht, wie nachfolgender Fall beweist. Eine geringe Menge der alkoh. Lsg. desselben wurde auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft und getrocknet, dann einige Wochen über Schwefelsäure in den Exsikkator gestellt. Die M. bestand danach zufolge der Unters. aus Succindibenzylamid u. Succinbenzylimid. (JCh. **55**. 627—34.) SACHSSE.

Hermann Müller und **H. v. Pechmann**, *Über α-Ketoaldehyde*. Den *Benzoylformaldehyd* hat v. PECHMANN (**88**. 35) aus Isonitroacetophenon, $C_6H_5.CO.CH:NOH$, mit Na-Disulfit und H_2SO_4 erhalten. Zur Darst. werden im Literkolben 30 g Nitrosoacetophenon mit 120 g 35%iger Lsg. von $NaHSO_3$ übergossen, die entstehende Krystallmasse wird nach dem Abkühlen mit A. und 1 ccm Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt, nach einiger Zeit abgesaugt und mit 11 Tln. 17% H_2SO_4 destilliert, bis $^1/_4$ abdestilliert ist. Im Rückstand krystallisiert das Phenylglyoxalhydrat und wird aus sd. W. umkrystallisiert. Die Verb. reizt in Dampfform heftig zum Niesen, HNO_3 (D. 1,4) erzeigt Benzoylameisensäure, Benzoinkondensation war nicht zu ermöglichen. *α-Hydrazon*. $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).CHO$, gelbe Blättchen aus A., F. 142—143°; *Osazon*, $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).CH(:N.NH.C_6H_5)$, ist identisch mit dem Prod. aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin (**88**. 180). Das Phenylglyoxal oder die Disulfitverb. des Nitrosoacetophenons wird durch Alkali in *Mandelsäure* verwandelt, deren Bildung aus Benzoylcarbinol durch alkal. Cu-Lsg. und aus Acetophenondibromid (ENGLER u. WÖHRLE **87**. 1028) hierdurch erklärt wird. Vermutet war in beiden die Fällen vorübergehende Bildung von Benzoylformaldehyd. Mit NH_3 bildet das Phenylglyoxal eine noch nicht endgiltig untersuchte Verb., F. 192—193°, mit Hydroxylamin eine ebensolche, F. 219°, jedenfalls nicht identisch mit dem Dioxim aus Dibromacetophenon.

p-Toluylformaldehyd (p-Tolylglyoxal), $C_6H_4(CH_3)CO.CHO$, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., weniger in W. und Lg., färbt konz. H_2SO_4 mit Thiophenbenzol grün, HNO_3 (D. 1,4) bildet Toluylameisensäure, alkal. $KMnO_4$ p-Tolylsäure, das Hydrat $CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH)_2$, Nadeln aus h. W., F. 100—102°. Die Darst. erfolgt aus *Nitroso-p-tolylmethylketon*, $CH_3.C_6H_4.CO.CH:NOH$, Nadeln aus Bzl., F. 100°, welches aus dem Keton mit Amylnitrit u. $NaOC_2H_5$ (CLAISEN **87**. 1137) erhalten wird. Das *Osazon des p-Tolylglyoxals*, $CH_3.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH(:N.NH.C_6H_5)$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 145°. Um einen α-Ketoaldehyd der Naphtalinreihe darzustellen, wurde mit $AlCl_3$ *Naphtylmethylketon*, $C_{10}H_7.CO.CH_3$, dargestellt, F. 51—52°, K. 300—301°, dasselbe ist aber die β-Verb., da es bei der Oxydation in β-Naphtoësäure übergeht. (B. **22**. 2556—61. 28/10. [2/10.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Wilhelm Mellinghoff, *Über Homoterephtalsäure*. Als Ausgangsprod. diente p-Cyanbenzylcyanid, aus p-Cyanbenzylchlorid gewonnen (GABRIEL und OTTO, **87**. 1026). F. 129,5°, K_{756}.263°, und das Cyanid, F. 100°, K. über 360°). Das p-Cyanbenzylcyanid ergab bei zweckmäfsig geleiteter Verseifung die auch theoretisch vorauszusehenden acht Verseifungsprodd., da beide Cyangruppen voneinander unabhängig

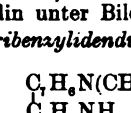
in das Carbaminsäureradikal oder in die Carboxylgruppe verwandelt werden konnten. Mit Salzsäure auf 70° erhitzt, wurde das *p-Cyanphenylacetamid*, $CN—C_6H_4—CH_2—CONH_2$, gewonnen, F. 196,5°; das *ω-Cyan-p-Toluylsäureamid*, $CONH_2—C_6H_4—CH_2—CN$ (GABRIEL, l. c.), schm. bei 182°; die *p-Cyanphenylessigsäure*, $CN—C_6H_4—CH_2—COOH$, entsteht aus dem Cyanbenzylcyanid durch rauchende HCl bei 105°, F. 152°. Dieser Säure ist die *ω-Cyan-p-toluylsäure* isomer, welche bereits bekannt ist, aber um ihre Struktur näher zu begründen, noch aus ω-Chlor-p-toluylsäure und Cyankalium dargestellt wurde. Die *ω-Chlor-p-toluylsäure* schm. bei 199°, die Cyan-p-toluylsäure schm. bei 201°; während das Cu-Salz der p-Cyanphenylessigsäure smaragdgrün ist, ist dasjenige der ω-Säure blau. Soweit in der Litteratur Cu-Salze aromatischer Carbonsäuren beschrieben sind, liefern allgemein diejenigen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen am Kerne, rein blaue Kupfersalze, wofern nicht eine längere Seitenkette oder mehrere Seitenketten vorhanden sind, und diejenigen, welche die Carboxylgruppen in Seitenketten haben, stets grüne Cu-Salze. Bei der Behandlung des p-Cyanbenzylcyanids mit konz. H_2SO_4 entsteht *Homoterephtalsäureamid*, $CONH_2—C_6H_4—CH_2—CONH_2$, F. 235°, die *Homoterephtalisoaminsäure* $CONH_2—C_6H_4—CH_2—COOH$, bildet sich aus der p-Cyanphenylessigsäure und konz. H_2SO_4, F. 229°, und die *Homoterephtalaminsäure*, $COOH—C_6H_4—CH_2—CONH_2$, aus der ω-Cyanparatoluylsäure, F. 261°. Das Endprod. der Verseifung des p-Benzylcyanids ist die *Homoterephtalsäure*, $COOH—C_6H_4—CH_2—COOH$; der einfachste Weg zu ihrer Darst. ist 3—4stünd. Kochen des Cyanids mit 25%ig. HCl; sie schm. bei 285 bis 288° C. Bei der Behandlung des p-Benzylcyanids mit HCl entsteht auch eine Verb. $C_{17}H_{11}N_3$, F. 180°, welche nicht näher untersucht wurde. (Diss. [5/7.] Berlin. I. Chem. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

Richard Hafner, *Über die Chlorierung und Bromierung des Anilins, des o- und p-Toluidins in Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren.* Bei der Nitration monosubstituierter Benzolabkömmlinge mit negativem Radikal entstehen hauptsächlich m-Nitroverbb., Anilide liefern dagegen o- u. p-Verb. Wird aber bei Ggw. von konz. H_2SO_4 nitriert, so entstehen mit der Säuremenge wachsende Mengen der m-Verb. Bei der Chlorierung und Bromierung zeigt sich zunächst eine schwächende Einw. der konz. H_2SO_4 auf den Verlauf der Rk. Chlor wirkt auf Anilin in 97%iger H_2SO_4 kaum ein, etwas leichter auf o- und p-Toluidin, letzteres bildet vorwiegend o-, daneben m-Chlor-p-toluidin. Auch in 65%iger H_2SO_4 wird nicht alles Anilin angegriffen, wohl aber in 4%iger, hauptsächlich entsteht s-Trichloranilin, neben wenig höher gechlortem Anilin, gechlorten Phenolen und harzartigen Prodd. Wie konz. H_2SO_4 wirkt die ganz konz. 40%ige Salzsäure. Brom wirkt in 97%iger H_2SO_4 auf Anilin und bei Ggw. von J auf Anilin, es entsteht s-Tribromanilin, dieselbe Verb. auch ohne J in 40 und 65%iger H_2SO_4. Konz. HCl schützt die Amine nicht vor der Einw. des Broms, es entsteht s-Tribromanilin oder m-Dibrom-p-toluidin, $C_6H_2(CH_3)^1(Br_2)^{3,5}(NH_2)^4$, vielleicht schützt HBr.

Eine orientierende Wirkung zeigt sich also nur, wenn die p-Stelle besetzt ist, nämlich bei der Bildung des o-Chlor-p-toluidins, $C_6H_3(CH_3)^1(Cl)^2(NH_2)^4$, wo das Chlor statt wie zu erwarten an o-Stelle in m-Stelle zum Amid tritt. (B. **22**. 2524—41. 28/10. [1/10.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

Perry L. Hobbs, *Über einige Abkömmlinge des Orthotolidins.* Reines o-Tolidin, mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert das *Diacetyl-o-tolidin*, F. 310°, mit Benzoylchlorid das *Dibenzoyl-o-tolidin*,, F. 259°, mit Phtalsäureanhydrid das *Diphtalyl-o-tolidin*, F. 307°, mit Ameisensäure das *Diformyl-o-tolidin*, $C_{14}H_{14}N_2(COH)_2$, F. 254°; letzteres, für sich destilliert, spaltet sich in CO, H_2O und *Tolidylamidin*, $\begin{matrix}C_7H_6NH\\C_7H_6N\end{matrix}\!\!>\!CH$, F. 121°. Äthyljodid bildet mit o-Tolidin *Diäthyltolidin*, $C_{14}H_4N_2.(C_2H_5)_2$, ein gelbes Öl, K. 373—375°. Chlorkohlensäureäthylester und o-Tolidin, inätherischer

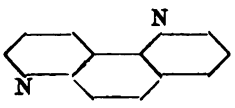
Lsg. zusammen erhitzt, führen zum *o-tolidyldicarbaminsauren Äthyläther*, $(C_7H_6NH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$, F. 187°. Acetessigäther und o-Tolidin vereinigen sich zu einer Verb. mit basischem Charakter, F. 124°, $(C_7H_6N{:}C(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, welche man als *o-Tolidyl-β-diamidobuttersäureäthyläther* ansehen kann. Acetaldehyd wirkt auf o-Tolidin unter Bildung einer harzigen M., Benzaldehyd unter Bildung des bei 151° schm. *Tribenzylidendi-o-tolidins*:



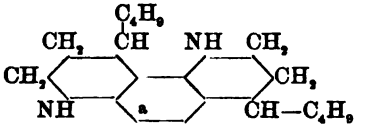
welches aus 3 Mol. Tolidin unter Austritt von 3 Mol. W. entstanden ist. Salzsaures o-Tolidin und Rhodanammon liefern rhodanwasserstoffs. Tolidin, $(C_7H_6NH_2—HCNS)_2$, welches, in wss. Lsg. erhitzt, einen dunkelbraunen Nd. lieferte, der nicht der erwartete Thioharnstoff war; ebenso wenig gelang dessen Darst. mit CS_2 oder mit $CSCl_2$. Wurde das Prod. mit H_2SO_4 erhitzt, so entstand das *α-Tolidylsenföl*, $(C_7H_6NCS)_2$, F. 152°. o-Tolidin und Phosgengas geben *o-Tolidinharnstoff*, F. 300°; N_2O_3 führt die Base in *Tetrazo-o-tolidyl* über, dessen Chlorid, $(C_6H_3.CH_3.N_2Cl)_2$, analysiert wurde, von welchem man zum *o-Dikresol*, $(C_6H_3CH_3OH)_2$, F. 157°, gelangt. Jedoch ist die Darst. der Tetrazoverb. nicht nötig, um das Phenol zu erzeugen. Die *Äthylverbindung des o-Dikresols* schm. bei 156°, die *Dipropylverbindung* bei 115°, der *Diamyläther* bei 90°. Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und o-Dikresolkalium geben das *Benzoylderivat*, $(C_7H_5O_2.C_7H_5)_2$, F. 185°, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung*, F. 130°. Wird die Diazotierung des o-Tolidins zu lange fortgesetzt u. nachher die salpetersaure Tetrazoverbindung gekocht, so entsteht das *Dinitro-o-Dikresol* in dunkelroten Nadeln, welches bereits von Gerber (**88**. 467) beschrieben worden ist. (Diss. [12/8.] Berlin. I. Chem. Lab. d. Univ.) Proskauer.

E. Nölting, *Untersuchungen über Farbstoffe der Triphenylmethangruppe I.* (B. **22**. 2573—82. — C. **89**. II. 793.) Wagner.

Hugo Schiff und **A. Vanni**, *Über fluoreszierende Derivate aromatischer Metadiamine.* Metatoluylendiamin bildet nach Schiff (A. **140**. 97) mit aliphatischen Aldehyden fluoreszierende Verbb., welche auch dem m-Phenylendiamin zukommende Eigenschaft von Windisch zum Nachweis des Aldehyds in käuflichem A. vorgeschlagen wurde. Toluylendiamin setzt sich mit Önanthol (2 Mol.) quantitativ unter Wasserausscheidung um zu Diönanthylidentoluylendiamin, $(C_7H_{14})_2N_2.C_7H_6$ (I) (dicke Fl., wl. in A.), die gelbe Lsg. zeigt Dichroismus, mit Säuren übergossen, löst sich die Verb. in A. blutrot. Neben dieser wurde unter gewissen Umständen eine zweite, sehr stark fluoreszierende, in A. ll. lösliche Verb. erhalten, welche sich wie die vorige verhält, z. B. nicht mehr beim Erwärmen mit Salzsäure in ihre Komponenten zerfällt. — m-Phenylendiamin u. Önanthol giebt eine rote Verb. (II) mit in Lsg. stark grüner Fluoreszenz, deren Chloroplatinat die Formel $(C_{20}H_{32}N_2.HCl)_2PtCl_4$ zukommt. — m-Phenylendiamin u. Acetaldehyd giebt eine leicht veränderliche, rotbraune Base (III) (stark grüne Fluoreszenz der Lsg.), deren Chloroplatinat die Zusammensetzung $(C_{14}H_{16}N_2.HCl)_2PtCl_4$ besitzt, u. welche bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat eine Säure liefert, die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat in Kohlensäure u. hochsd. Pyridinbasen zerfällt. Letzteres Verhalten, die Entstehungsweise, das Verhalten gegenüber Salzsäure, ferner die Bildung von *m-Phenanthrolin*:

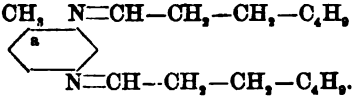


aus m-Phenylendiamin, Nitranilin, Glycerin und Schwefelsäure, welche Base bei Addition von Wasserstoff hochsd. ölige Hydrophenanthroline liefert, lassen schliefsen, dafs die fluoreszierenden Basen aus aromatischen Diaminen als Hydroderivate von im Chinolinkern alkylierten m-Phenanthrolinen aufzufassen sind. Daher ist Base II (s. o.) *-Dibutyloctohydrophenanthrolin*:

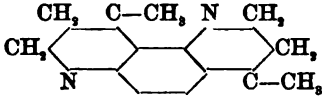


entstanden durch Umwandlung aus dem zuerst sich bildenden aldehydischen Substitutionsprod.

Base I (s. o.) ist ein bei a methyliertes Derivat der Base II u. bildet sich aus dem entsprechenden Substitutionsprod.:



Die Base III (s. o.) ist *Dimethyltetrahydrophenanthrolin:*



Die Chlorhydrate des m-Phenylendiamins und des m-Toluylendiamins geben auch mit anderen aliphatischen Aldehyden (Propion-, Butyr- u. Valeraldehyd), die entsprechenden grün fluoreszierenden Verbb. Aldehyde, welche sich nicht zum Kettenschluſs eignen (aromatische Aldehyde), bilden keine analogen Hydrophenanthroline. So erhielten Vff. mittels Salicylaldehyd a. das *Salicylol-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(N{=}CH.C_6H_4.OH)_2$, orangerote M., keine Fluoreszenz, wird durch Säuren in die Komponenten gespalten. b. *Salicylol-m-toluylendiamin*, $C_7H_6(N{=}CH.C_6H_4.OH)_2$ (F. 109°, gelbe Nadeln; ferner mittels Cuminol das *Cuminol-m-toluylendiamin*, $C_7H_6(N{=}CH.C_6H_4.C_3H_7)_2$ (F. etwas oberhalb 99°, gelbes Pulver), keine Fluoreszenz. Zimmtaldehyd zeigt, seiner Konstitution entsprechend, beide Arten von Rkk. — Furfurol liefert gelbe krystallinische Verbb., welche sich braun oder rot färben; auch beide m-Diamine können gleichzeitig in dasselbe Mol. der Furfurolverb. eintreten, wobei leicht zersetzbare, intensiv gefärbte Salze entstehen. — Amidophenylenoxaminsaures Ammonium, $C_6H_4(NH_2)(NH.C_2O_2.ONH_4)$, welches sich wie eine schwache Base verhält, liefert mit Furfurol u. Anilinchlorhydrat einen roten Furfurolfarbstoff. Schlieſslich ist noch zu bemerken, daſs die Chlorhydrate von p-Phenylendiamin u. o-Toluylendiamin mit aliphatischen Aldehyden keine fluoreszierenden Verbb. geben, was für die m-Stellung charakteristisch ist. (A. **253**. 319—35. 12/9. [10/7.] Florenz. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

A. Kuhlwein, *Über die Entstehung der Amidine nebst einem Beitrage zur Kenntnis derselben.* Nach einer ausführlichen Zusammenstellung über die Geschichte, Darst. und Rkk. der Amidine kommt Vf. zum Carbotriphenyltriamin, dessen Kenntnis ihm noch lückenhaft erscheint. Daher hat er Verss. angestellt, um diese Lücke auszufüllen. Das Carbotriphenyltriamin, mit CS_2 bis 150° erhitzt, ergab einen gelben Körper, der nicht krystallinisch erhalten werden konnte; es scheint das erwartete Amidobenzothiamilid vorgelegen zu haben. Cyangas giebt mit dem Carbotriphenyltriamin ein sehr leicht zers. Prod. Wird o-Toluidin mit Chlorkohlenstoff erwärmt, so erhält man das schwer verbrennliche *Amidotoluylendi-o-tolylamidin*, $C_{22}H_{22}N_2$, F. 155°, dessen Chlorhydrat und Nitrat wl. sind. Das aus p-Toluidin und CCl_4 dargestellte isomere Amidotoluylendi-p-tolylamidin war ebenfalls schwer verbrennlich, und die Analysen desselben fielen bezüglich des Kohlenstoffgehaltes zu niedrig aus. F. 149,5—150°. Das Chlorid, Nitrat, Acetat, Sulfat und Oxalat sind ll., nicht krystallisierbare Salze. α- und β-Naphtylamin erwiesen sich gegen CCl_4 ebenfalls als reaktionsfähig, aus Diphenylamin wurde kein entsprechender Körper erhalten. (Diss. [13/7.] Berlin. I. Chem. Lab.) PROSKAUER.

S. Ruhemann und **F. F. Blackman**, *Benzophenylhydrazin.* Im weiteren Verfolg der Unters., welche RUHEMANN (**89**. I. 512) über die Einw. von Chlf. und alkoh.

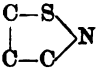
Kali auf einige Hydrazine angestellt, wurde das *Benzophenylhydrazin* aus dem p-Amidobenzophenon von DOEBNER dargestellt. Die Umwandlung geschah durch die Reduktion der Diazoverb. mit Zinnchlorür. Das Hydrochlorid, $C_{13}H_{13}N_2OCl$, welches man dabei erhält, ist in w. W. und in A. ll. und reduziert FEHLING'sche Lsg. Das Sulfat erhält man bei Zusatz von verd. Schwefelsäure zu einer äth. Lsg. der Base, wobei es sich in weifsen Nadeln abscheidet, die in W. ll. sind, sich aber beim Kochen zers. Das Hydrazin selbst $C_6H_5.CO.C_6H_4.NHNH_2$ kann nur durch Zusatz einer konz. Lsg. von Natriumacetat zu der lauwarmen Lsg. des Hydrochlorids dargestellt werden, wobei es in gelben Nadeln erhalten wird. Wendet man höhere Temperatur an, so scheidet sich die Base mehr oder weniger harzig ab. Bei 100° fängt das Hydrazin an, sich bereits zu zersetzen.

Acetylbenzophenylhydrazin, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CO.CH_3$, erhält man durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Hydrazin. Weifse Nadeln, ll. in A., F. 154 bis 155°. *Benzophenylsemicarbazid*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$, bildet sich bei Zusatz einer wss. Lsg. von Kaliumcyanat zu einer wss. Lsg. des Hydrochlorids, krystallisiert aus sd. W. in schwach gefärbten Krystallen, reduziert FEHLING'sche Lsg. und schm. unter Zers. bei 215,5°. *Benzophenylphenylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, entsteht durch Einw. von Phenylsenföl auf die äth. Lsg. des Hydrazins. Gelbe Krystalle, in h. A. wl., bei 203° unter Zers. schm. *Benzophenylbenzaldehydhydrazin*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CH.C_6H_5$. Man setzt zu einer w. Lsg. von Benzophenylhydrazinchlorid eine konz. Lsg. von Natriumacetat und Benzaldehyd. Orangegelbe Krystalle, in h. A. wl., F. 188°. *Benzophenylacetonhydrazin*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N.C(CH_3)_2$, wird aus einer Lsg. des Hydrochlorids auf Zusatz von Aceton und einer konz. Lsg. von Na-Acetat gefällt, ll. in A. und Aceton, F. 125°, zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. *Acetophenonbenzophenylhydrazin*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N.C<^{CH_3}_{C_6H_5}$, wird in ganz ähnlicher Weise wie die vorige dargestellt, krystallisiert in gelben Nadeln, welche bei 140—141° schm. *Benzophenylhydrazinpyruvinsäure*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N.C<^{CH_2}_{COOH}$, entsteht als gelber flockiger Nd., wenn man Pyruvinsäure zu der w. wss. Lsg. des Hydrazinhydrochlorids setzt, l. in verd. A., krystallisiert in Nadeln, die bei 210° unter Zers. schm., l. sich auch in Alkalien und Ammoniak. Das Ba-Salz krystallisiert aus h. W. in gelben Nadeln. Das Ag-Salz fällt als gelber Nd. bei Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lsg. der Säure. Beim Erwärmen mit W. zers. sich das Salz unter Schwärzung. Der Äthyläther wird leicht durch Erwärmen der Säure im Wasserbade mit A. und Schwefelsäure erhalten. Gelbe Nadeln, welche bei 145° ohne Zers. schm.

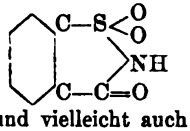
Benzoindolcarboxylsäure, $C_6H_5.CO.C_6H_3<^{CH}_{NH}>C.COOH$. Zur Darst. erwärmt man den eben erwähnten Äther mit Zinkchlorid auf 220°. Wenn vollständig rein, krystallisiert die Säure in weifsen Nadeln, welche bei 284—285° schm. Sie ist in sd. W. wl., ll. in A. und Ammoniak. Aus der Lsg. in letzterem fällt Silbernitrat das Ag-Salz als gelblich-flockigen Nd. Beim Erhitzen auf 280—290° giebt derselbe CO_2 ab und geht in *Benzoindol* über, fast weifse, bei 144—145° schm. Nadeln. Die Erwartung, dafs das Benzophenylhydrazin sich gegen Chlf. und alkoh. Kali ähnlich wie Phenylhydrazin und dessen Homologe verhalten würde, wurde nicht erfüllt. Man erhält eine erst grüne, dann tief rotgefärbte Fl., aus welcher sich bestimmte Prodd. nicht gewinnen liefsen. (JCh. **55**. 612—18.) SACHSSE.

Albert Hillringhaus, *Über einige Derivate des β-Naphtylhydrazins*. Vf. hat *Acetyl-β-naphtylhydrazin*, *β-Nophtylsemicarbazid und β-Naphtylsulfosemicarbazid* dargestellt, diese Verbb. hat inzwischen HAUFF (**89**. II. 593) schon beschrieben. (B. **22**. 2656—57. 28/10. [17/10.] Berlin. Chem. Abtl. d. pharmakol. Instituts.) WAGNER.

H. Kronberg, *Der neueste Süfsstoff, das Methylsaccharin.* Unter Beschreibung des der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentierten Verfahrens (**89**. II. 795) zur Darst. von Methylsaccharin von der Formel $C_6H_3.C^1H_3<\begin{matrix}SO_2\\C^4O\end{matrix}>NH$ spricht Vf. die Vermutung aus, dafs man vielleicht eine „*glykogene Atomgruppierung*" im Saccharin und im Methylsaccharin anzunehmen genötigt werden könne, die entweder in der Konstellation:

 oder oder

oder endlich im gesamten Atomkomplex des Sulfinidringes:



zu suchen sei. Der Nachweis einer glykogenen oder osmogenen Atomgruppierung analog der die Farbe bedingenden chromogenen würde von gröfstem Werte für die Realmetaphysik der Sinneswahrnehmungen sein und vielleicht auch der Industrie manchen nützlichen Geschmack- und Geruchstoff liefern. (DZI. **14**. 1190—91.) BODLÄNDER.

St. Niementowski, *Über einige nitrierte Diazoamidoverbindungen.* Zur Darst. von m-Nitrobenzonitril diazotiert man m-Nitranilin nach SANDMEYER (B. **18**. 1492). Es entsteht ein hellgelber, harziger Nd., der auch nach Beendigung des Verfahrens ungelöst bleibt und vom Nitril durch Auskochen mit W. oder durch Destillation mit Wasserdampf vom Nitril getrennt werden kann. Die Verbindung ist identisch mit dem *m-Diazoamidonitrobenzol* von GRIESS und dem *Dinitroamidoazobenzol* HALLMANN's, und zwar mufs der Körper als m-Diazoamidonitrobenzol, $C_6H_4(NO_2).NH.N:N.C_6H_4(NO_2)$, bezeichnet werden. Der Körper giebt nämlich mit konz. HCl (D. 1,7) nach 10 Stunden bei 185° m-Chlornitrobenzol nach:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NH.N:N.C_6H_4\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\\|\\\end{matrix} + 2HCl = N_2 + NH_3 + 2C_6H_4<\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix},$$

mit Amylalkohol nach 10 Stunden bei 180° n-Nitranilin und Nitrobenzol nach:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NH.N:N.C_6H_4\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\\|\\\end{matrix} + C_5H_{11}OH = 2N + C_5H_{10}O + C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + NO_2.C_6H_5.$$

Die Methode HALLMANN's (s. o.) Einw. von HNO_3 und KNO_2 auf alkoh. Lsg. von Nitranilinen eignet sich gut zur Darst. nitrierter Diazoamidokörper. Vf. stellte deren noch zwei dar.

Diazoamidonitrotoluol, $C_{14}H_{13}N_5O_4$, F. 163°, rotbraune Nädelchen aus W., A., wenig l. in sd. A., besser in Amylalkohol, ll. in Ä. und CS_2, sll. in Bzl., Aceton, Chlf., swl. in PAe. (K. 60—70°) aus m-Nitro-p-toluidin, als Nebenprod. entsteht m-Nitro-o-toluol und ein roter Körper, F. 275°. *Diazoamidonitrotoluol*, $C_{14}H_{13}N_5O_4$, aus p-Nitro-o-toluidin, hellgelbe Nadeln aus A., F. 212° unter Zers., l. in A., ll. in Aceton, Chlf., Bzl., bildet mit Aminen und Phenolen rote und violette Farbstoffe. (B. **22**. 2562—67. 28/10. [3/10.] Lemberg. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. Chemie.) WGR.

Ferd. Tiemann, *Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime. (I. Mittl.)* Der Vf. erinnert an seine früher zusammenfassende Mitteilung (B. **19**. 1475) und das B. **19**. 1668 mitgeteilte Verfahren zur Darst. der Amidoxime aus Thioamiden durch Hydroxylamin nach:

$$R.CS.NH_2 + NH_2.OH = RC<\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix} + H_2S.$$

Es hat sich seitdem gezeigt, dafs die Nitrile ganz allgemein mit Hydroxylamin in Amidoxime übergehen, ausgenommen sind nur Nitrile, welche schwierig oder nicht (Pentamethylbenzonitril **89**. 72) in Säuren übergehen. — Amidoxime verbinden sich

leicht mit Cyansäure zu *Uramidoximen*, ($R.C\langle^{NOH}_{NH.CONH_2}$), mit Carbanil zu *phenylierten Uramidoximen*, ($R.C\langle^{NOH}_{NH.CO.NH.C_6H_5}$), und mit Phenylsenföl zu *phenylierten Thiouramidoximen*. Analog verhalten sich die Äthyläther, $R.C\langle^{NOC_2H_5}_{NH_2}$. Daſs wirklich die Amidgruppe und nicht die Oximidogruppe mit Cyansäure etc. reagiert, kann allerdings besonders deshalb zweifelhaft sein, weil die phenylierten Uramidoxime und Thioamidoxime eher basische als saure Eigenschaften zeigen. Letzteres wäre bei intakter Oximidogruppe zu erwarten. Verschiedene später zu erörternde Versuche sprechen aber für die durch obige Formeln ausgedrückte Konstitution um so mehr, als auch andere komplexe Substanzen mit unzweifelhaften Oximidogruppen nicht sauer reagieren.

Die folgenden Referate berichten über Arbeiten von Tiemann's Schülern. Wolf u. Weise u. A. haben Äthoximnitrit, $R.C\langle^{NOC_2H_5}_{ONO}$, dargestellt, Müller einige substituierte Amidoxime aus substituierten Thioamiden (s. o.), diese Verbb. können keine Azoxime bilden. Acetaldehyd und Acetessigester wirken nach eigenen Versa. Tiemann's (S. 921) nach:

$$R.C\langle^{NOH}_{NH_2} + CH_3.CHO = R\langle^{NO}_{NH}\rangle CH.CH_3 + H_2O \text{ und}$$

$$R.C\langle^{NOH}_{NH_2} + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 = R\langle^{NO}_{NH}\rangle C.OH_2.COCH_3 + C_2H_5.OH + H_2O,$$

unter Bildung von Äthylidenderivaten, bez. von Azoximen mit einer acetylierten Äthenylgruppe. Homobenzenylamidoxim (Schubart) und Xylenylamidoxim (Oppenheimer) verhält sich wie Benzenylamidoxim. Orthosubstituierte Benzonitrile — p-Methyl-o-nitrobenzonitril und o-Homobenzonitril — gehen nur schwierig in Amidoxime über, ebenso o-Naphtoënitril (Richter), die Naphtenylamidoxime reagieren, wenngleich träger, ganz wie Benzenylamidoxim.

Eine eigentümliche Umsetzung von Amidoximen mit CS_2 (Schubart) nach:

$$R.C\langle^{NOH}_{NH_2} + CS_2 = R.C_2H_2.N_2S_2 + H_2O,$$

muſs noch näher untersucht werden. (B. **22**. 2391—95. 28/10. [1/10.] Berlin I. Univ.-Lab.) Wagner.

Heinrich Wolff. *Über Abkömmlinge des Phenylallenylamidoxims.* Auszug aus der **87**. 607 ausführlich referierten Dissertation. (B. **22**. 2395—2401. 28/10. [1/10.] Berlin. Univ.-Lab.) Wagner.

Heinrich Müller, *Über einige im Ammoniakrest substituierte Amidoxime.* Aus Hydroxylamin und Thiobenz-p-toluidid, Thioacetanilid und Thioformanilid hat Vf. *Benzenyl-p-toluidoxim Äthenylanilidoxim* und *Methenylanilidoxim* dargestellt und von ihnen sowie vom früher (B. **19**. 1669) beschriebenen Benzenylanilidoxim einige Derivate dargestellt. Auch Thiobenzäthylamid sollte untersucht werden, konnte aber aus Benzäthylamid, $C_6H_5CO.NHC_2H_5$, nicht gewonnen werden.

Benzenylanilidoxim liefert mit $COCl_2$ *Benzenylphenylimidoximcarbonyl*, und mit Chloral das *Chloralbenzenylanilidoxim*, $C_6H_5.C\langle^{NOH}_{NHC_6H_5.CCl_3.CHO}$, F. 128—130°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wird beim Kochen mit W. und durch starke Säuren gespalten. *Benzenylanilidoxim* bildet keine Azoxime und reagiert träger als Benzenylamidoxim.

Benzäthylamid, $C_6H_5.CO.NHC_2H_5$, aus äth. Äthylaminlsg. und Benzoylchlorid, Krystalle aus Ä., F. 69—70°, l. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in NaOH, zll. in HCl. p-Benztoluid, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, aus p-Toluidin in Benzollsg. und

Benzoylchlorid (H. II. 744), geht leicht durch P_2S_5 in *Thiobenz-p-toluidid*, $C_6H_5.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, über, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 128—129°, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Lg., l. in NaOH. Daraus durch Hydroxylamin *Benzenyl-p-toluidoxim*, $C_6H_5.C\langle{}^{NOH}_{NH.C_6H_4.CH_3}$, Nadeln aus verd. A., F. 176°, zwl. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., ll. in Säuren und Basen, *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{14}N_2O.HCl$, wl. Nadeln. Dies Amidoxim geht durch Chlorkohlensäureester (in Chloroformlsg.) in *Benzenyl-p-toluylimidoximcarbonyl*, $C_6H_5.C\langle{}^{NO}_{N.C_6H_4.CH_3}{}^{>CO}$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 163°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg. indifferent, über, der *Benzenyl-p-toluidoximkohlensäureester*, $C_6H_5.C\langle{}^{NO.COOC_2H_5}_{NH.C_6H_4}$, ist als Zwischenprod. nicht zu isolieren.

Äthenylanilidoxim, $CH_3.C\langle{}^{NOH}_{NHC_6H_5}$, aus Thiacetanilid (H. II. 273) und Hydroxylamin, ist schon von NORDMANN aus Anilin und Äthenylamidoxim erhalten (B. **17**. 2746), die Benzoylverb., $CH_3.C\langle{}^{NO.COC_6H_5}_{NHC_6H_5}$, Nadeln aus verd. A., F. 110°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in W. und Lg.

Methenylanilidoxim, $H.C\langle{}^{NOH}_{NHC_6H_5}$, aus Thioformanilid, Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 116°, zll. in W., A., Ä., Chlf. und Bzl., kl. in Lg., ll. in Säure und Alkali, *Chlorhydrat*, $C_7H_8N_2O$, HCl, *Chloroplatinat*, $(C_7H_8N_2O)H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, *Benzoylverbindung* $C_{14}H_{12}N_2O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 144—145°, zll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., kl. in W. u. Lg. (B. **22**. 2401—12. 28/10. [1/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WGR.

Ferd. Tiemann, *Über die Einwirkung von Acetaldehyd und Acetessigester auf Benzenylamidoxim.* Es ist bereits S. 920 erwähnt, daſs Aldehyde mit Amidoxime z. B. nach:

$$C_6H_5.C\langle{}^{NOH}_{NH_2} + CH_3.CHO = C_6H_5.C\langle{}^{NO}_{NH}\rangle CH.CH_3 + H_2O$$

allgemein Äthylidenderivate entstehen, hier wird das nach obiger Gleichung sich bildende *Äthylidenbenzenylamidoxim* beschrieben. Der Mangel an sauren Eigenschaften zeigt, daſs das H-Atom der Oximidogruppe mit abgespalten ist, die angenommene Struktur wird ferner durch die Oxydation zu Benzenylazoximäthenyl, $C_6H_5C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_3$ mittels $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. bewiesen.

Ketone haben bis jetzt nicht glatt mit Amidoximen reagiert, auch der Acetessigester (S. 920) wirkt nicht mit seiner Ketogruppe, sondern unter Alkoholabspaltung mit dem aldehydischen O-Atom des Carboxyls. Daſs die hierbei aus Benzenylamidoxim entstehende Verb. wirklich *Benzenylazoximacetäthenyl*, $C_6H_5.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.CH_2.CO.CH_3$, ist, geht daraus hervor, daſs sie ein Oxim und ein Hydrazon liefert und ferner noch die beweglichen Methylenwasserstoffatome des Acetessigesters enthält. Essigester selbst reagiert nicht mit Amidoximen.

Äthylidenbenzenylamidoxim, $C_9H_{10}N_2O$, rhombische Prismen, F. 82°, unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, bildet sich in wss. Lsg. an einem warmen Orte; *Chlorhydrat*, $C_9H_{10}N_2O$, HCl; $(C_9H_{10}N_2O)_2H_2PtCl_6$, orangefarben, l. in A., wird durch W. zers. *Benzenylazoximacetäthenyl*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, gelbliche Prismen aus sd. W., F. 86°, ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, wl in sd. W. und in Lg., ll. in Alkali, unl. in Säuren, zur Darst. wird Acetessigester und Benzenylamidoxim 1 Std. lang unter Rückfluſs in gelindem Sieden erhalten; *Oxim*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, Nadeln aus verd.

A., l. in A., Ä., Bzl., h. W., kl. in k. W. und in Lg.; *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}N_4O$. gelbliche Nadeln aus verd. A., l. in A., Ä., Bzl., Aceton, unl. in W. u. in Lg. (B. **22**. 2412—17. 28/10. [1/10.] Berl. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Julius Weise, *Über p-Nitrobenzenylamidoxim und p-Methyl-o-nitrobenzenylamidoxim.* p-Nitrobenzonitril wurde durch Hydroxylaminchlorhydrat bei 90° durch 4—5stündige Digestion in wäss. Lösung in *p-Nitrobenzenylamidoxim*, $C_6H_4(NO_2)^4.(C)^1\langle\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$, übergeführt, gelbe Nadeln, F. 169°, unzers. flüchtig, l. in k., zll. in h. W. und in A., wl. in Bzl., Ä., Chlf.. unl. in Lg.; *Chlorhydrat*, $C_7H_7N_3O.HCl$, hygrosk. Nadeln aus W., F. 185° unter Zers.; *Äthylester*, $C_9H_{11}N_3O_3$, gelbe Prismen, F. 59—60°, etwas l. in h. W., ll. in A., Ä., l. in Bzl., wl. in Lg., erhalten mit $NaOC_2H_5$ und JC_2H_5; *p-Nitrobenzenylazoximäthenyl*, $C_6H_4(NO_2).C\langle\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\rangle C.CH_3$, aus dem Amidoxim und Acetanhydrid, Blättchen aus verd. A., F. 144°, wl. auch in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., unl. in Säuren und Alkali; *p-Nitrobenzenylazoximbenzenyl*, $C_{14}H_9N_3O_3$, und Amidoxim und Benzoylchlorid durch Verreiben bei gelinder Erwärmung, Nädelchen, F. 198°, unl. in W. und in Lg., wl. in verd., ll. in A., Ä., Bzl. und Eisessig; *p-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthyläther*, $C_6H_4NO_2C(NH_2):NOCOOC_2H_5$, mit $ClCOCO_2H_5$ in Chlf.-Lsg. erhalten, Nädelchen aus k. A. durch W., F. 169°, wl. in W., unl. in Lg., zl. in A., Ä., Bzl., Chlf., ziemlich unbeständige Verb., welche leicht unter Alkoholabspaltung in *p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl*, $C_6H_4(NO_2)C\langle\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}\rangle CO$, übergeht, gelbe Nädelchen aus A., F. 286°, kl. in W., unl. in Lg., l. in A., Ä., Bzl., reagiert stark sauer; *Carbonyldi-p-nitrobenzenylamidoxim*, $[C_6H_4(NO_2).C(NH_2):NO]_2CO$, aus dem Amidoxim und Phosgen in Benzolsg., gelbe Nädelchen, F. 232°, zl. in h. W., sll. in A., l. in Bzl., Ä., unl. in Lg., neutral, beim Erhitzen mit Alkali wird *p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl* gebildet. Durch Einw. von Acetaldehyd oder Monochloracetaldehyd (Dichloräther u. W. bei 100°) entsteht aus dem Amidoxim *Äthyliden-p-nitrobenzenylamidoxim*, $C_9H_9N_3O_3$, Nadeln aus A., F. 153°, kl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., kl. in Lg. und *ω-Chloräthyliden-p-nitrobenzenylamidoxim*, $C_9H_8ClN_3O_3$, gelbe Blättchen aus A. durch W., F. 176°, leichter l. in W. als voriges, sll. in A., l. in Ä., Bzl., unl. in Lg. Beide Verbb. werden durch kalte verd. Säuren und Alkalien nicht verändert, konz. oder w. verd. HCl spaltet in die Komponenten, warmes Alkali bildet noch näher zu untersuchende Kompensationsprodd. *p-Nitrobenzenyläthoxynitril*, $C_6H_4(NO_2).C(:NOC_2H_5)(.O.NO)$ aus der schwefelsauren Lsg. des Äthylesters durch KNO_2, sl. sich zers., F. 55° u. Zers.; *p-Nitrobenzenylazoximacetäthenyl*, $C_{11}H_9N_3O_4$, aus Acetessigester, gelbe Blättchen aus verd. A., F. 140°, kl. in W., ll. in A., Ä., weniger in Bzl., kl. in Lg. *p-Amidobenzenylamidoxim*, $C_6H_4(NH_2).C(NH_2):NOH$, aus dem Amidoxim mit Sn und HCl, gelbe Blättchen, F. 174° unter Zers., wl. in W., sll. in A., wl. in Bzl., Ä., kl. in Lg.; *Chlorhydrat*, $C_7H_9N_3O.HCl$, Prismen.

p-Methyl-o-nitrobenzenylamidoxim, $C_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^3.(C)^1\langle\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$, gelbe Nadeln, F. 161°, l. in k. W., ll. in h. W., A., weniger in Bzl., Ä., Chlf., unl. in Lg., *Chlorhydrat*, $C_8H_9N_3O_3.HCl$, wurde durch Hydroxylamin in alkoh. Lsg. bei $2^1/_2$ stündiger Digestion aus p-Methyl-o-nitrobenzonitril neben viel des zugehörigen Amids gewonnen. *p-Methyl-o-nitrobenzonitril*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)CN$, gelbliche Nadeln, F. 99°, wl. in h. W., kl. in Lg., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wird aus m-Nitro-p-toluidin nach SANDMEYER gewonnen; *p-Methyl-o-nitrobenzamid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)CONH_2$, gelbe Nadeln, F. 152°. kl. in Ligroin, ll. in w. W., A., Ä., Bzl.; *p-Methyl-o-amidobenzenylamidoxim*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)C(NH_2):NOH$, F. 166°. (B. **22**. 2418—32. 28/10. [1/10.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Louis H. Schubart, *Über p- und o-Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge derselben.* Vf. hat früher (B. **19**. 1487) über *p-Homobenzenylamidoxim*, $(CH_3)^4.C_6H_4.(C)^1{<}^{NOH}_{NH_2}$, die Ester, das Benzoylderivat und die Benzenylverb. berichtet und macht nun über weitere Derivate, sowie über solche der o-Reihe Mitteilung.

p-Homobenzenylazoximäthenyl, $CH_3.C_6H_4.C{<}^{NO}_{N}{>}C.CH_3$, aus Amidoxim und Acetanhydrid nach einstündigem Kochen, Prismen, F. 80°, fl. mit Wasserdampf, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., *p-Homobenzenyläthoximchlorid*, $CH_3.C_6H_4C(:NOC_2H_5)Cl$, aus dem Äthylester mit $NaNO_2$ und HCl, Öl, K. ca. 200°, l. in A. u. Ä.; *p-Homobenzenyläthoximbromid*, $CH_3.C_6H_4.C(:NOC_2H_5)Br$, Öl, ll. in A., Chlf., Bzl., *p-Homobenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure*, $CH_3.C_6H_4.C{<}^{NO}_{N}{>}C.CH_2.CH_2.COOH$, aus dem Amidoxim beim Schmelzen mit Bernsteinsäure, Nadeln aus sd. W., F. 138,5°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in Lg.; *p-Homobenzenyluramidoxim*, $CH_3.C_6H_4.C(NOH).NH.CO.NH_2$, aus dem Amidoxim und KCNO, Nadeln, F. 170°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl.; *p-Homobenzenylphenylthiouramidoxim*, $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).NH.CS.NH.C_6H_5$, mit Phenylsenföl erhalten, Nadeln aus h. W., F. 190°, swl. in sd. W., l. in A., Ä., wl. in Chlf., Bzl.; *p-Homobenzenylphenyluramidoxim*, $CH_3.C_6H_4.C(:NOH)NH.CO.NH.C_6H_5$, mit Phenylisocyanat dargestellt, F. 155°, ll. in h. W., A., Ä.; *p-Homobenzenylamidoximkohlensäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4.C(NOH_2)(:NO.COOC_2H_5)$, aus dem Amidoxim und Chlorkohlensäureester in Chlflsg., Nadeln aus verd. A., F. 130°, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., weniger in Lg.; *p-Homobenzenylimidoximcarbonyl*, $CH_3.C_6H_4C{<}^{NO}_{NH}{>}CO$, aus trockenem Amidoxim und $ClCOOC_2H_5$, Nadeln aus h. W., F. 220°, unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Alkali, unl. in Säuren; *Di-p-homobenzenylamidoxim*, $CH_3.C_6H_4{<}^{NO}_{N}{>}C.C_6H_4CH_3$, entsteht beim Kochen des Amidoxims mit Eisessig, Nadeln aus A. durch W., F. 135°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; *Äthyliden-p-homobenzenylamidoxim*, $CH_3.C_6H_4.C{<}^{NO}_{NH}{>}CH.CH_3$, aus dem Amidoxim und Acetaldehyd direkt oder in wss. Lsg., F. 127,5°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. und k. W., zll. in sd. W.; *p-Homobenzenylazoximacetäthenyl*, $CH_3.C_6H_4.C{<}^{N}_{N}{>}C.CH_2.CO.CH_3$, mit Acetessigester gewonnen, Nadeln aus sd. W., F. 97°, ll. in A., A., Bzl.

o-Homobenzenylamidoxim, $C_9H_{10}N_2O$, gelbliche Nadeln aus h. W., F. 149,5°, monosymmetrisch, 1,11701 : 1 : 1,0170, $\beta = 78°5'1/2'$, ll. in A., Ä., Bzl., die Ausbeute ist weniger gut, als in der p-Reihe, Äthylester, $C_{10}H_{14}N_2O$, Prismen, F. 140°, ll. in A., Ä., Bzl., *Benzoylverbindung* $C_{15}H_{14}N_2O_2$, Nadeln, F. 145°; *Benzenylverbindung*, Nadeln, F. 80°, flüchtig mit Wasserdampf, unl. in k. W., Säure und Alkali, wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Zur Darst. diente aus o-Toluidin nach SANDMEYER gewonnenes *o-Homobenzonitril*, CH_3. (H. II. 855), welches sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen läfst. (B. **22**. 2432—40. 28/10. [1/10.] Berlin. I. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

Louis H. Schubart, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Kaliumverbindung des p-Homobenzenylamidoxims.* Man kocht das in alkohol. Kalilauge gelöste Oxim mit CS_2 drei Stunden unter Rückfluſs und erhält die Verb. $C_9H_8N_2S_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 165°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg. Dieselbe könnte $CH_3.C_6H_4.C{<}^{N\text{-}S}_{NH}{>}CS$ oder $CH_3.C_6H_4{<}^{N\text{-}S}_{N}{>}CSH$ sein, wird aber zunächst weiter untersucht. (B. **22**. 2441—42. 28/10. [1/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ernst Oppenheimer, *Über Xylenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Xylenylamidoxim*, $(CH_3)_2^{4.2}.C_6H_3(C)^1\langle\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$, in bekannter Weise aus *o-p-Dimethylbenzonitril*, $(CH_3)_2^{4.2}.C_6H_3CO$, F. 23—24°, ll. in A. und Ä. (aus as-m-Xylidin nach SANDMEYER, vergl. auch H. II. 866) gewonnen, Nadeln, F. 178°, wl. in k. W., ll. in h. W., A., Ä., Chlf.; *Äthylester*, $C_{11}H_{16}N_2O$, Nadeln, F. 172°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., sd. W., wl. in k. W., *Benzoylverbindung*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, F. 158°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in W. und Lg., *Benzenylverbindung*, $C_{16}H_{14}N_2O$, aus dem vorigen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung erhalten, Schuppen, F. 98°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; *Acetylverb.*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, Nadeln, F. 189°, ll. in A., Chlf., wl. in Ä.; *Äthenylverb.*, $C_{11}H_{12}N_2O$, F. 89°, ll. in A., Ä.; *Xylenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, Nadeln, F. 112°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., h. W., unl. in Lg.; *Xylenylamidoximkohlensäureäther*, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, Nadeln, F. 142°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in Lg.; *Xylenylimidoximcarbonyl*, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, Nadeln aus h. W., F. 182°, ll. in A. und Ä.; *Chloralxylenylamidoxim*, $C_9H_{12}N_2O.CCl_3.CHO$, Schuppen aus Bzl. durch Lg., F. 112°, l. in A. u. Ä., wird durch W. und verd. Säuren zerlegt; *Xylenyluramidoxim*, $C_{10}H_{13}N_3O_2$, Schuppen aus verd. A., F. 155°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Lg., schwache Base; *Xylenylphenyluramidoxim*, $C_{16}H_{17}N_3O_2$, hellgelbe Schuppen aus A., F. 138°, l. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl. und Säuren, nicht in Alkali; *Xylenylphenylthiouramidoxim*, $C_{16}H_{17}N_3SO$, hellgelbe Krystalle aus sd. W., F. 150°, l. in A., A., Bzl. und Säuren, kl. in Alkali. (B. **22**. 2442—49. 28/10. [1/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ernst Richter, *Über Abkömmlinge der beiden isomeren Naphtenylamidoxime* (vergl. **87**. 356). Diese Amidoxime sind schon von EKSTRAND (**87**. 355) erhalten, die zur Darst. dienenden Nitrile sind aus den Aminen nach SANDMEYER gewonnen. Darst. und Struktur der Derivate sind aus den Referaten über TIEMANN etc. auf S. 920ff zu ersehen.

Benzoyl-β-naphtylenamidoxim, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, Nadeln aus h. A., F. 179°, unl. in W., wl. in k. A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; *β-Naphtenylazoximbenzenyl*, $C_{18}H_{12}N_2O$, Blätter aus verd. A., F. 116°, kl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Lg.; *Acetyl-β-naphtylenamidoxim*, $C_{13}H_{12}N_2O_2$, gelbl. Nadeln aus h. Bzl., F. 154°, unl. in W., wl. in k. A., k. Bzl., Ä., Chlf., Lg., beim Kochen mit verd. Säuren oder Basen oder durch kons. H_2SO_4 entsteht β-Naphtenylazoximäthenyl (s. EKSTRAND). *β-Naphtenylamidoximkohlensäureäthylester*, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, Nadeln aus verd. A., F. 121°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., kl. in Lg., reagiert als Base, oberhalb 50° geht ein *β-Naphtenylimidoximcarbonyl*, $C_{12}H_8N_2O_2$, über, Nadeln aus h. Bzl., F. 216°, kl. in W., zll. in A., Ä., Chlf., weniger in k. Bzl., hat saure Eigenschaften; *β-Naphtenylamidoximäthyläther*, $C_{12}H_{14}N_2O$, Nadeln aus A. durch W., F. 74—75°, swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Lg.; *Äthyliden-β-naphtenylamidoxim*, $C_{12}H_{12}N_2O$, Nadeln aus h. W., F. 121—122°, kl. in k. W., mehr in h. W., l. in A., A., Bzl., Lg.; *β-Naphtenylazoximacetäthenyl*, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, Blättchen aus h. W., F. 108—109°, unl. in k., wl. in h. W., l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in Lg.; *Acetyl-α-naphtenylamidoxim*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 129°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; *α-Naphtenylamidoximkohlensäureäthylester*, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 111°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., swl. in Lg., *α-Naphtenylimidocarbonyl*, $C_{12}H_8N_2O_2$, Nad. aus verd. A., F. 189°, unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Lg. und ll. in A. (B. **22**. 2449—59. 28/10. [1/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Augustus E. Dixon, *Untersuchungen über Thiocarbimide* (vergl. **89**. I. 674). *Methylbenzylthiocarbamid*. Vermischt man eine alkoh. Lsg. von reinem Benzylamin mit der warmen alkoh. Lsg. eines Moleküls Methylthiocarbimids, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle dieser Verb. aus, welche bei 74—75° schmelzen. Das Methylbenzylthiocarbimid, $CH_3.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5$, schm. bei Erwärmen mit W. zu Tröpfchen, welche sich etwas in dem W. l., beim Erkalten als milchige Trübung

wieder erscheinen und dann zu oktaedrischen Krystallen erstarren, die in A. ll., in Ä. mäfsig l. sind. Setzt man ammoniakalisches Silbernitrat zu der Lsg., so erhält man sofort einen schwarzen Nd. Es ist indes merkwürdig, dafs die Lsg. selbst durch längeres Kochen mit alkal. Bleitartrat nicht entschwefelt wird. Dies entspricht der Beobachtung von LELLMANN, dafs die Entschwefelung von Thiocarbamidderivaten von Orthodiaminen, z. B. $CS.(NH)_2.C_6H_4$, durch Kochen mit alkal. Bleilsgg. nicht gelingt. Vf. neigt sich zu der Annahme, dafs die Schwierigkeit der Entschwefelung unter diesen Umständen mit der Fettnatur beider Radikale in Beziehung steht. In einem disubstituierten Thiocarbamid bewirkt Bleioxydhydrat keine Entschwefelung, wenn beide Radikale von Fettnatur sind; sind beide oder ein Radikal nicht fettig, so ist die Entschwefelung leicht. So wird Diäthylthiocarbamid weder in wss., noch in alkohol. Lsg. durch Kochen mit Bleioxyd angegriffen, auch Dibenzylthiocarbamid wird in alkoholischer Lsg. nicht wahrnehmbar angegriffen, ebenso wenig wie Äthylbenzylthiocarbamid. Sind eine oder beide Fettgruppen durch nicht fette ersetzt, so ist der Widerstand gegen die Entschwefelung verschwunden. Äthylphenyl-, Äthyl-o-tolyl- und Benzylphenylthiocarbamid lassen sich leicht entschwefeln, ebenso wie Äthylallyl-, Diphenyl-, Di-o-tolyl-, Allylphenyl- und Allyl-α-naphtylthiocarbamid.

Methyl-p-tolylthiocarbamid. Die mit der vorigen metamere Verb. wurde in ähnlicher Weise wie diese aus Methylthiocarbimid und p-Toluidin erhalten. Die Verb. krystallisiert in prachtvoll glasglänzenden Prismen, welche bei 125—126° schmelzen. Formel $CH_3.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, in k. W. unl., wl. in sd. W., ll. in Ä. Durch Kochen mit alkal. Bleitartrat wird die Verb. sofort entschwefelt. *Methyl-o-tolylthiocarbamid,* mit den beiden vorigen metamer, wurde in entsprechender Weise aus o-Toluidin erhalten. Die Verb. schm. bei 152—153°, sie wird beim Zerreiben stark elektrisch. Beim Kochen mit alkal. Bleitartrat findet ziemlich rasche Entschwefelung statt. *Allyl-o-tolylthiocarbamid.* Bei Einw. von Allylthiocarbimid auf o-Toluidin erhalten, bildet weifse, bei 75—76° schm. Prismen. Formel $C_3H_5.NH.CS.NH.C_7H_7$.

o-Tolylbenzoylthiocarbamid, $C_6H_5.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, entsteht bei Einw. von Benzoylthiocarbimid auf o-Toluidin. Schwach gelb gefärbte Prismen, welche bei 118—119° schm., leicht durch Kochen mit Bleioxyd zu entschwefeln. *Piperidylbenzoylthiocarbamid.* Beim Vermischen einer Lsg. von Piperidin in Bzl. mit einer gleichen von Benzoylthiocarbimid entwickelt sich viel Wärme, nach dem Verdunsten des Bzls. bleibt ein sirupartiger Rückstand, der allmählich erstarrt und silberglänzende Nadeln bildet, welche bei 122—123° schm. Formel $C_6H_5.CO.NH.CS.N.C_5H_{10}$, unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl. Die alkoh. Lsg. wird durch Kochen mit alkal. Bleitartrat nicht entschwefelt. Verss., aus Acetylthiocarbimid und Piperidin ein analoges acetyliertes Piperidylthiocarbamid zu erhalten, mifslangen. *Äthylpiperidylthiocarbamid,* $C_2H_5.NH.CS.N.C_5H_{10}$, aus Äthylthiocarbimid und Piperidin dargestellt, krystallinisch, schm. bei 44—46,5°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. etc., in W. wl. und sich aus diesem ölförmig wieder abscheidend. Die Verb. läfst sich durch Bleitartrat nicht entschwefeln.

Mischt man die alkoh. Lsgg. von o-Tolylthiocarbimid und Thialdin, so vereinigen sich beide nicht zu der erwarteten Verb. $C_7H_7.NH.CS.N.C_6H_{12}S_2$, sondern es entsteht *Di-o-tolylthiocarbamid,* $CS(NH.C_7H_7)_2$. Beim Vermischen von Phenylthiocarbimid mit Thialdin entsteht Thiocarbanilid, und ähnliche Verss. mit ähnlichem Resultate wurden auch mit Äthyl- und Allylthiocarbimid angestellt. Diese Verdoppelung des Thiocarbimidradikals, um eine symmetrische disubstituierte Verb. zu bilden, ist um so interessanter, als sie bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Das Nebenprod. war in allen Fällen eine gelbliche Fl., vielleicht Dithialdylthiocarbamid, entstanden nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.NCS + 2C_6H_{12}S_2.NH = CS<\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} + CS<\begin{matrix}N.C_6H_{12}S_2\\N.C_6H_{12}S_2\end{matrix}.$$

Die erwähnte Fl. hatte indes einen so stark anhaftenden unangenehmen Geruch, daſs Vf. die weitere Unters. aufgab. (JCh. **55**. 618—27.) SACHSSE.

Alfred Einhorn und **Clemens Gehrenbeck**, *Über Derivate des p-Nitrozimmtaldehyds.* Vom p-Nitrozimmtaldehyd, welcher einerseits durch Kondensation des p-Nitrobenzaldehyds mit Acetaldehyd zu p-Nitrophenyl-β-milchsäurealdehyd u. Kochen des letzteren mit Essigsäureanhydrid (GÖHRING), andererseits durch Nitrieren von Zimmtaldehyd (DIEHL und EINHORN) gewonnen wird, stellten Vff. u. a. folgende Derivate dar: 1. *p-Nitrozimmtaldoxim*, $NO_2—C_6H_4—CH=CH—CH=N(OH)$, (F. 178—179°, gelbe Krystalle), mittels salzsaurem Hydroxylamin. 2. Anilid des p-Nitrozimmtaldehyds, $NO_2—C_6H_4—CH=CH—CH=N—C_6H_5$, (F. 132—133°, gelbe Nädelchen). 3. p-Nitro-α-bromzimmtaldehyd, $NO_2—C_6H_4—CH=CBr—CHO$, (F. 136°, gelbliche Nädelchen), identisch mit dem α-Nitro-α-bromzimmtaldehyd von ZINCKE und v. HAGEN. — Mit Aceton kondensiert sich p-Nitrozimmtaldehyd zu *p-Nitrophenylbutinmethylketon*, $NO_2—C_6H_4—CH=CH—CH=CH—CO—CH_3$, (F. 132°, weiſse Nädelchen, ll. in A. etc.) u. *p-Dinitrodiphenyldibutinketon*, $C_{21}H_{16}N_2O_5$, (F. 216—218°, hellgelbe Nadeln, ll. in Eisessig, unl. in W., Ä., A., Chlf.), welch letzteres auch durch Kondensation des ersteren mit p-Nitrozimmtaldehyd erhalten werden kann.

Aus dem Keton (F. 132°) erhielten Vff. mittels Natriumhypochlorit die p-Nitrophenylbutincarbonsäure (F. 271°, gelbliche Nadeln), $NO_2—C_6H_4—CH=CH—CH=CH—CO_2H$, deren *Äthylester* (F. 118°) in gelblichen Blättchen krystallisiert. Das Tetrabromid (F. 254°) letzterer Säure liefert beim Behandeln mit Sodalsg. unter Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff (Br wahrscheinlich vom α-Kohlenstoffatom, H vom β-Kohlenstoffatom) die p-Nitrophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromakrylsäure, $NO_2—C_6H_4—CHBr—CHBr=CH—CO_2H$, (F. 206°, weiſse Blättchen), welche mit der aus p-Nitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure und Brom erhaltenen (s. u.) übereinstimmt. — Mit Malonsäure bei Ggw. von Eisessig kondensiert sich p-Nitrozimmtaldehyd zu *p-Nitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure*, $NO_2—C_6H_4—CH=CH—CH=C(CO_2H)_2$, (F. 208°, gelbe Nadeln), von welcher Vff. den *Diäthylester* (F. 104—105°, weiſse Nädelchen) u. mehrere Salze darstellten. Brom führt letztere Säure unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Kohlensäure in eine Säure $C_{11}H_8NBr_2O_4$, (F. 205—206°, weiſse Blättchen) über, welche alles Brom in der Seitenkette enthält und identisch mit der aus dem Tetrabromid der p-Nitrophenylbutincarbonsäure gewonnenen Säure (s. o.) ist. — p-Nitrophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromakrylsäure liefert beim Erwärmen mit konz. kohlensauren Alkalilsgg. p-Nitrophenyldibrombutincarbonsäure, $NO_2—C_6H_4—C_2HBr—CBr=CH—CO_2H$, (F. 242—244°, gelbe Blättchen), — p-Nitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure mit Bromwasserstoff erhitzt, giebt p-Nitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid, $C_{11}H_{11}NBr_2O_4$, (F. 146—147°, weiſse Krystalle), welches mittels Sodalsg. in das *β-Lakton der p-Nitrophenylvinylmilchsäure*: $NO_2—C_6H_4—CH=\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}H—\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}H—CH_2$, $\overset{\displaystyle |}{CO}$, über-

geht, wobei intermediär das β-Lakton der p-Nitrophenylbromäthylmilchsäure entsteht, was experimentell festgestellt wurde. Das Vorhandensein eines β-Laktons zeigt sich u. a. an der Kohlensäureentbindung beim Erhitzen über den F. Interessant ist, daſs bei dieser Säure trotz der Anwesenheit anderer Halogenatome durch Soda der Laktonschluſs nur vermittels des der COOH-Gruppe zunächst gelegenen Halogenatoms erfolgt, was vielleicht auch bei anderen gesättigten aromatischen Nitrosäuren der Fall ist. (A. **253**. 348—73. 12/9. [10/5.] Aachen. Kgl. techn. Hochschule.) WACHTER.

A. Einhorn u. **Cl. Gehrenbeck**, *Über die Einwirkung von o-Nitrozimmtaldehyd auf Malonsäure.* Erwärmt man gleiche Teile von o-Nitrozimmtaldehyd, Malonsäure u. Eisessig 6 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man in einer der p-Verb. analogen Rk. *o-Nitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure*, $C_{13}H_9NO_6$, (F. 212—21.5°, schwach gelbe Nadeln, ll. in A., h. W. und Eisessig); erhitzt man dagegen das Reaktionsgemisch

½ Stunde auf 120—125°, so entsteht neben dieser Säure eine zweite, welche ein Mol. W. als Konstitutionswasser mehr enthält, und *o-Nitrophenylbutan-α-hydroxy-ω-dicarbonsäure*, $NO_2.C_6H_4—CH=CH—CH(OH)—CH(CO_2H)_2$, (F. 269°, farblose Nadeln, ll. in wss. A. u. h. W.) ist. Letztere Säure ist nach Art der Aldolbildung entstanden und ist das primäre Einwirkungsprod., welches beim längeren Kochen mit W. in die andere Säure (F. 212—213°) übergeht. Zu bemerken ist noch, dafs sie weder im Exsikkator, noch beim Erwärmen auf 110° ein Mol. W. abgiebt. (A. **253**. 374—76. 12/9. [10/5.] Aachen. Kgl. techn. Hochschule.) WACHTER.

P. Griess und **C. Duisberg**, *Über Benzidin und Benzidinsulfonsulfosäuren.* GRIESS, der zuerst die Diazokörper auffand, ist auch der erste, welcher aus Tetrazoverbb. und Phenolen etc. des Benzidins substantive Baumwollfarbstoffe erhielt, ohne letzteres zu erkennen. Dieselbe Eigenschaft fand er aber bei den Azofarbstoffen der Benzidinsulfosäuren, das Patent hierfür meldeten im Auftrage von GRIESS die Farbenfabriken vormals BAYER & Co. in Elberfeld an. Besonders wertvoll erschienen die Farbstoffe der Benzidinsulfonsulfos., welche aber erst jetzt technische Bedeutung erlangten, nachdem es gelang, Benzidinsulfon darzustellen. Bisher entstanden durch rauchende H_2SO_4 aus Benzidin direkt die Sulfonsäuren des Sulfons. Die Farbstoffe kommen demnächst als *Sulfonazurine* in den Handel; sie sind nicht nur substantive Baumwollfarbstoffe, sondern liefern auch bei längerem Kochen im Glaubersalzbade auf Wolle walkechtes Blau.

I. *Benzidinmonosulfosäure.* Die Darst. nach DRP. 38 664 (**87**. 558) und DRP. 44 779 wird beschrieben. Nach letzterem wird 1 Tl. Benzidinsulfat mit W. zu einem dünnen Breie verrührt, 1⅛ Mol. mit W. verd., H_2SO_4 zugefügt und zur Trockne verdampft. Das geb. saure Sulfat wird auf Emailblechen in dünner Schicht 24 Std. lang auf 170° im Luftbade erhitzt, gemahlen, in Alkali gel. und durch Essigsäure abgeschieden. Zur Reinigung von Di- etc. sulfosäuren fällt man mehrmals aus verd. ammoniakalischer Lsg. durch Essigsäure. Die Säure ist wasserfrei, swl. selbst in sd. W., kl. in A. und Ä.

Chlorhydrat, $\begin{matrix}C_6H_3NH_2(SO_3H)\\ C_6H_4.NH_2.HCl\end{matrix}$, Ba-Salz, $\left(\begin{matrix}C_6H_3.NH_2(SO_3)\\ C_6H_4NH_2\end{matrix}\right)_2Ba + 5H_2O$, zll. in h. W., daraus Nadeln bei konz., Blättchen bei verd. Lsg. Die Tetrazoverb. ist in W. wl., sie liefert mit Phenolen in alkal. Lsg. und mit Aminen in Lsg. von essigs. Na gelbe, rote bis blaurote substantive Baumwollfarbstoffe. Dieselben sind swl. in W., die Farbstoffe aber aus sulfonierten Phenolen und Aminen sll.

II. *Benzidin-m-sulfosäure* (H. III. 1041) wird mit 90% Ausbeute durch 36 bis 48 stünd. Erhitzen von 1 Tl. Benzidinsulfat mit 2 Tln. H_2SO_4 bei 210° erhalten. Die Tetrazoverb. ist in W. ll., ihre Azofarbstoffe haften weniger gut und färben etwas blauer. Auffallenderweise werden die Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl schon in der Kälte durch rauchende H_2SO_4 sulfoniert, und zwar im Benzidinreste.

III. *Benzidintrisulfosäure* und *s-Benzidintetrasulfosäure* entstehen beim Erhitzen von Benzidinsulfat mit viel H_2SO_4 auf 180—190° oder durch Eintragen von rauchender H_2SO_4 in auf 160—170° erwärmte Lsg. von Benzidinsulfat in wenig H_2SO_4 und Erhitzen der Mischung, bis W. nur noch wenig Disulfosäure abscheidet. Man gießt in 5 Tle. W., auf H_2SO_4 bezogen, hierbei scheidet sich die Disulfosäure aus, die Tri- und Tetrasäure werden als Barytsalz getrennt, ersteres ist in k. W. ll., letzteres selbst in h. W. wl.

Benzidintrisulfosäure, $C_{12}H_{12}N_2(SO_3)_3 + 2H_2O$, Nädelchen, wl. in A., unl. in Ä., $[C_{12}H_9N_2(SO_3)_3]_2Ba_3 + 12H_2O$, Prismen, ll. in h. W., wl. in k. W., unl. in A., *Benzidintetrasulfosäure*, $C_{12}H_8(SO_3H)_4N_2 + 6H_2O$, sll. in W., durch Salzsäure daraus fällbar, $C_{12}H_8(SO_3)_4N_2Ba_2 + 8H_2O$, Nadeln, wl. selbst in h. W., unl. in A.

IV. *Benzidinsulfon.* Zur Darst. wird 1 Tl. Benzidinsulfat in überschüssige rauchende H_2SO_4 mit 20% Anhydrid langsam eingetragen, bis zur Lsg. auf dem Wasserbade erhitzt, und eine Probe aus NaOH kein Benzidin abscheidet, und dann auf Eis gegossen. Das erhaltene Sulfat wird mit NaOH gekocht, der Nd. mit A. extrahiert, in h. verd. HCl gel. und mit NaOH gefällt.

Benzidinsulfon, $\begin{matrix}C_6H_3(NH_2)\\C_6H_3(NH_2)\end{matrix}>SO_2$, gelbe Nädelchen, kl. in W., unl. in A., Ä., Bzl., F. oberhalb 350°. Die Salze werden durch W. zers. $C_{12}H_{10}N_2{:}SO_2.2\,HCl$, Blättchen aus verd. h. Salzsäure; $C_{12}H_{10}N{:}SO_2.H_2SO_4 + 1^1/_2\,H_2O$, Nadeln. Mit NaOH bei 180° verschmolzen, bildet das Sulfon Monooxybenzidin, durch Elimination der Amidogruppen wird das Diphenylensulfon (H. II. 634) gebildet.

Die Azofarbstoffe aus Benzidinsulfon haben stark blaue Nüance, während aus Tetrazodiphenyl und α-Naphtionsäure das Kongorot entsteht, liefert Tetrazodiphenylsulfon ein klares Violett.

V. *Sulfonsäuren des Benzidinsulfons.* Je nach Umständen entsteht Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure. Zur Trennung gießt man das Sulfonierungsgemisch auf Eis, filtriert die wl. Mono- und Disulfosäure ab und salzt mit NaCl die beiden anderen aus. Zu weiterer Trennung werden Kalk oder Natronsalze verwendet. Die Tetrazoverb. der Monosäure liefert wl. rote, die der Disulfosäure aber leichter l. rote bis blauviolette Farbstoffe *(Sulfonazurine).* Tri- und Tetrasäure werden noch näher untersucht.

Benzidinsulfonsulfonsäure, $C_{12}H_9(SO_2)N_2SO_3H + 2\,H_2O$, swl. in h. W., hellgelbe Nädelchen, kl. in A., $(C_{12}H_9[SO_2]N_2SO_3)_2Ca + 3^1/_2\,H_2O$, gelbe Nädelchen, ll. in h., wl. in k. W., zll. in sd. A., $(C_{12}H_9[SO_2]N_2SO_3)_2Ba + 3^1/_2\,H_2O$, goldgelbe Nädelchen, swl. in h. W.; *Benzidinsulfondisulfosäure*, $C_{12}H_2\,SO_2)N(SO_3H)_2$, zll. in h. W., hellgelbe Nadeln, wl. in A., kl. in HCl oder verd. H_2SO_4, $C_{12}H_8(SO_2)N_2(SO_3)_2Ca + 7H_2O$, gelbe Nadeln oder rhombische Blättchen, ll. in h. W., wl. in k. W., unl. in A., $C_{12}H_8(SO_2)N_2(SO_3)_2Ba + 4^1/_2H_2O$, Nadeln, wl. auch in sd. W., unl. in Ä.

VI. *Tolidin und Tolidinsulfonsulfosäure* (vgl. DRP. 44784 **88.** 1602). Die Monosulfosäure wird besser durch Backen des sauren Sulfats bei 170° erhalten, sie ist wl. in W., ll. aber ist ihre Tetrazoverb. u. die Disulfosäure deren Tetrazoverb. hingegen unl. ist. (B. **22.** 2459—74. 28/10. [31/7.] Elberfeld.) WAGNER.

Alphonse L. Brociner, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher und seine Halogenderivate.* Vf. erhitzt Campher mit konz. Schwefelsäure bis auf 160°, wobei er schließlich unter lebhafter Entwickelung von SO_2 eine schwarze Masse erhält, die er für das Franceïn des Camphers ansieht (vgl. **89.** I. 786). Die Substanz enthält trotz verschiedener Reinigungsverss. immer noch etwas Schwefel. Ähnliche dunkle Massen erhält man auch durch Einw. von Schwefelsäure auf Monobrom- oder Dibromcampher, außer etwas Schwefel enthalten diese auch noch Brom in größeren Mengen. (JPCh. [5.] **20.** 341—47. 15/10.) SACHSSE.

F. Anderlini, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf das Tetramethyldihydropyridin.* (B. **22.** 2506—11. — C. **89.** II. 593.) WAGNER.

Notizen.

Verbesserungen *des Hunt-Douglas-Kupferextraktionsprozesses.*

G. Cuboni, *Die Filzkrankheit des Weinstocks.* (Staz. **15.** 524; BIED. **18.** 426—27.)

W. Schultze, *Die Bestimmung der Extraktausbeute von Malz.* (Mitt. d. Vereins f. Brauerei in Wien 1889; ZAng. 1889. 453—59.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 22. 30. November.

Mineralogische und geologische Chemie.

D. F. Day, *Die mineralischen Produkte der Vereinigten Staaten Nordamerikas im Jahre 1887.* Vorbemerkung. Die im Folgenden gegebenen Zahlen sind DAVID T. DAY's Buch „Mineral Resources of the United States Calendar year 1887; Washington, 1888" entnommen. Das Buch ist der fünfte Band einer Serie von Veröffentlichungen, welche die Statistik der metallurgischen und mineralischen Produktion der Vereinigten Staaten seit dem Jahre 1882 in je einem Band für jedes Jahr (nur 1883 und 1884 wurden zusammengefafst) zum Gegenstande hat. Diese „Statistical Papers" bilden nur einen kleinen Teil der Publikationen des „United States Geological Survey", welches, seit 1879 bestehend, jetzt der Direktion von J. W. POWELL unterstellt ist.

Es sei vergönnt, auf die Mannigfaltigkeit der von dieser öffentlichen Stelle herausgegebenen Werke dadurch rein statistisch hinzuweisen, dafs aufser der fünfbändigen Serie der uns hier zunächst beschäftigenden Veröffentlichungen seit 1882, in welches Jahr die ersten Publikationen fallen, 6 Jahresberichte (1880—1885 behandelnd), 14 Monographien, geologischen, bergmännischen und paläontologischen Inhalts, 45 Bulletins, kleinere Aufsätze, in zusammen 7 Bänden erschienen sind. Alle diese Werke werden nach dem Statut vom 3. März 1879 in einer Auflage von 3000 gedruckt und kommen, soweit sie nicht dem Tauschverkehr dienen oder umsonst an öffentliche Stellen und Privatpersonen abgegeben werden, zu einem sehr niedrigen Verkaufspreis — auch das gehört zu der Charakteristik des ganzen grofsen Unternehmens — in den Handel. So ist der Preis des 5. Jahrgangs der DAY'schen Statistik 50 Cents (M. 2,10); das Buch enthält aber nicht weniger als 832 Seiten in engem Oktavdruck.

Im wesentlichen beschäftigt sich das Folgende mit der von DAY seiner vielgliederigen Arbeit vorausgeschickten summarischen Übersicht. Die in der amerikanischen Quelle gebrauchten Gewichtseinheiten sind sehr verschiedene und den in Handel und Wandel für die betreffenden Stoffe entnommen. Für die deutsche Bearbeitung erschien dem Ref. eine Umrechung auf einheitliches Mafs und Gewicht unerläfslich, damit etwas schnell und deutlich Vorstellbares geboten werde. Um aber eigener und fremder Kontrolle Gelegenheit zur Berichtigung etwaiger Irrtümer zu geben, sind im Folgenden die Umrechnungswerte neben den amerikanischen Originalzahlen gegeben. Die von DAY verwandten Gewichte und Mafse sind:

1. Long ton, im gewöhnlichen Leben auch als „grofs" ton bezeichnet, wiegt 2240 pounds (Avoir-du-poids) 1016 kg (genauer 1016,06 kg) entsprechend.

2. Short ton, gemeinhin auch „net" ton genannt, zu 2000 pounds, 907 kg (genauer 907,19 kg) entsprechend.

3. Pound (Avoir-du-poids) = 454 g (genauer 453,60 g).

4. Troy ounce = 31 g (genauer 31,103 g).

5. Gallon = 4,5 l (genauer 4,543 l).

6. Das barrel wird zu 280 pounds und zu 42 gallons angegeben. Im ersteren Falle wird es zu 126 kg, im letzteren zu 189 l, abgerundet zu 1,9 hl, umgerechnet.

7. Hinsichtlich der Ausdeutung des „flask" war der Ref. auf eine zufällige Notiz angewiesen, in welcher der Zuwachs einer Quecksilberproduktion gleichzeitig in „flasks"

und „pounds“ angegeben war; hiernach würde das flask 77 pounds (genauer 77,009) oder 35 kg (genauer 34,92 kg) gleich sein.

8. Bei der Umrechnung der Werte endlich wurde der Dollar zu Mk. 4,20 gerechnet.

Eisen und Stahl. — An einheimischen Eisenerzen wurden verhüttet gegen 11,3 Mill. long tons = 11,5 Mill. Tonnen zu 1000 kg im Werte (loco Grube) von 33,9 Mill. Dollars = 142,4 Mill. Mk. Hinzu kommt ein Import von 1 194 301 long tons = 1 213 410 Tonnen, wodurch die Gesamtmenge der verhütteten Eisenerze 12 494 301 long tons = 12 694 210 Tonnen betrug, gegen 1886 ein Plus von 1 454 868 long tons = 1 478 546 Tonnen. An Roheisen wurden 6 417 148 long tons = 6 519 722 Tonnen erblasen im Werte von 121 925 800 Dollars = 512 088 360 Mk. Gegen 1886 stellen diese Zahlen einen Zuwachs von 733 819 long tons = 745 560 Tonnen im Werte von 26 730 040 Dollars = 112 266 168 M. dar. Stahlsorten aller Art wurden 3 339 071 long tons = 3 393 496 Tonnen gewonnen, gegen 1886 ein Mehr von 776 569 long tons = 788 995 Tonnen und im Werte von 103 811 000 Dollars = 436 006 000 Mk. Daraus berechnet sich der Gesamtwert der Eisen- und Stahlproduktion im ersten Stadium des Rohmaterials, abgesehen von allen Verfeinerungsprozessen, auf 171 103 000 Dollars = 718 633 000 Mk., um 28 603 000 Dollars = 120 133 000 Mk. mehr als im Vorjahre. Noch wird unter diesem Kapitel angegeben, daſs 5 377 000 long tons = 5 463 000 Tonnen Kalkstein in Steinbruchswert von 3 226 200 Dollars = 13 550 000 Mk. als Zuschlag beim Hohofenprozeſs benutzt wurden.

Gold und Silber. — Der Gesamtwert des produzierten Goldes betrug 33 100 000 Dollars = 139 020 000 Mk., gegen 1886 eine Verminderung der Produktion um 1 900 000 Dollars = 7 980 000 Mk. Dagegen stieg der Wert der Silberproduktion von 51 Mill. Dollars = 214,2 Mill. Mk. im Jahre 1886 auf 53 441 300 Dollars = 224 453 460 Mk. im Jahre 1887. Es handelt sich bei diesen Zahlen um den Münzwert der betr. Edelmetalle.

Kupfer. — Die Gesamtproduktion betrug 184 670 524 pounds = 83 101 736 kg, von denen 3 750 000 pounds = 1 690 000 kg aus importierten Erzen dargestellt wurden. Der Gesamtwert der Kupferproduktion wird unter Zugrundelegung eines Preises von 11,4 cents per pound (1,06 Mk. per Kilogramm) auf 21 052 440 Dollars = 88 420 250 Mk. geschätzt, eine Vermehrung der jährl. Produktion um etwa 14 %.

Blei. — 160 700 short tons = 144 600 Tonnen im Werte von 14 463 000 Doll. = 60 745 000 Mk. Eine besondere Steigerung, nämlich von 114 829 short tons = 103 346 Tonnen im Jahre 1886 auf 135 552 short tons = 121 997 Tonnen im folgenden Jahre, zeigte das entsilberte Blei. Es wird das mit einer groſsen Steigerung des Imports von mexikanischen silberhaltigen Bleierzen in Verbindung gebracht. Die 25 148 short tons = 22 633 Tonnen nicht silberhaltigen Bleis sind namentlich dem Aufblühen des Saint Joe-Distriktes in Missouri zu danken. Die Produktion von Bleiweiſs und anderen Bleipräparaten stieg auf 75 000 short tons = 67 500 Tonnen.

Zink. — Die 1886 42 641 short tons = 38 377 Tonnen betragende Produktion stieg auf 50 340 short tons = 45 306 Tonnen im Jahre 1887. Der Wert der letzteren Menge beträgt 4 782 300 Dollars = 20 085 660 Mk. Die Erzeugung von Zinkoxyd blieb mit 18 000 short tons = 16 200 Tonnen stationär gegen das Vorjahr; Wert 1 440 000 Dollars = 6 048 000 Mk.

Quecksilber. — Steigerung von 29 981 flasks = 1 049 335 kg im Werte von 1 060 000 Dollars = 4 452 000 Mk. auf 33 825 flasks = 1 183 875 kg im Werte von 1 429 000 Dollars = 6 002 000 Mk. Mit Ausnahme von nur 65 flasks = 2275 kg, welche aus Oregon stammen, ist das gesamte Quecksilber kalifornischen Ursprungs. Der Preis loco Francisko schwankte 1887 zwischen 36,50 Dollars pro flask (4,38 Mk. pro kg) und 48 Dollars pro flask (5,64 Mk. pro kg).

Nickel. — Die Angaben verteilen sich auf 183 125 pounds = 82 406 kg metal-

lisches Nickel im Werte von 117 200 Doll. = 492 240 Mk., auf 10 846 pounds = 4881 kg in Form von Stein und 11 595 pounds = 5218 kg in Form von Nickelammoniumsulfat. Der Wert der Gesamtproduktion an Nickel wird auf 133 200 Doll. = 559 440 Mk. geschätzt.

Kobaltoxyd. — 5769 pounds = 2596 kg für die Bedürfnisse der einheimischen Töpferei, 12 571 pounds = 5657 kg, die in Steinform nach Europa exportiert wurden. Gesamtwert 18 774 Dollars = 78 851 Mk.

Chrom. — Die Gewinnung kalifornischer Chromerze stieg auf 3000 long tons = 3050 Tonnen. Der Wert loco Francisko ist auf 40 000 Dollars = 168 000 Mk. zu schätzen.

Mangan. — Die Gesamtproduktion an Manganerzen 1887 betrug 34 524 long tons = 35 076 Tonnen, geschätzt auf 333 844 Dollars = 1 402 145 Mk. Dazu kommt manganhaltiges Eisenerz an Masse 211 751 long tons = 215 774 Tonnen, an Wert etwa 600 000 Dollars = 2,5 Mill. Mk., sowie etwa 60 000 long tons = 61 000 Tonnen silberhaltiges Manganerz mit einem ungefähren Silberwert von 600 000 Dollars = 2,5 Mill. Mk.

Antimon. — Die Produktion, auf Kalifornien beschränkt, betrug 75 long tons = 76,2 Tonnen, im Werte von 15 500 Dollars = 65 000 Mk.; 1886 betrug sie nur 35 long tons = 35,6 Tonnen im Werte von 7000 Dollars = 29 400 Mk.

Aluminium. — Die Darstellung von Aluminiumbronze mit etwa 10% Aluminium stieg auf 144 764 pounds = 65 144 kg, im Werte von 57 905 Dollars = 243 201 Mk. Andere Legierungen, namentlich solche von Eisen u. Aluminium, sind mit 42 617 pounds = 19 178 kg im Werte von 17 000 Dollars = 71 400 Mk. einzusetzen.

Platin. — Gesammelt wurden 418 ounces = 12 958 g, im Werte von 1838 Doll. = 7720 Mk. Einiges Platin stammt aus Britisch Columbia. NIES.

P. Groth, *Über die Molekularbeschaffenheit der Krystalle.* Redner geht vom Schwefel aus. Der gasförmige Schwefel besteht bei 1000° im Molekül aus zwei Atomen, bei 500° aus sechs Atomen. Die Verb. von Atomen ist mit Verlust von Wärme und lebendiger Kraft begleitet. Die gröfseren Moleküle bewegen sich langsamer. Da bei dem Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen und weiter in den festen Zustand immer Wärme frei wird, so ist anzunehmen, dafs die Atome aus immer gröfseren Atomkomplexen sich zusammensetzen; die zuerst auskrystallisierende monokline Modifikation geht bei 95° unter Freiwerden von Wärme in die rhombische über, welche wahrscheinlich eine gröfsere Atomzahl im Molekül vereinigt als die rhombische. Es erklärt sich also hieraus d. h. für diesen Fall die *Dimorphie.* — Nur dann, wenn Krystallmoleküle gleiche Gröfse besitzen, sind homogene *isomorphe Mischkrystalle* möglich. Das scheinbare isomorphe Überwachsen des Natronsalpeters auf Calcit wird so erklärt, dafs zuerst einzelne Krystallmoleküle des $NaNO_3$ unter dem Einflusse der oberflächlichen Moleküle des Kalkspatrhomboëders gezwungen werden, sich in paralleler Orientierung auszuscheiden; diese ziehen dann neue an, und so entsteht auf der Oberfläche des Calcits eine Anzahl meist isolierter, zum Kalkspat gesetzmäfsig orientierter Rhomboëderchen aus $NaNO_3$. Auch für die in morphotropischer Beziehung stehenden Substanzen ist gleiche Gröfse der Moleküle erforderlich. *Zwillingskrystalle* dürften sich nach Vf. hauptsächlich dann bilden, wenn ein besonderer, etwa besonders zäher Zustand des Lösungsmittels freie Bewegung und leichte parallelle Anordnung derselben hinderte. Hinsichtlich der optischen Anomalien nimmt der Vf. MALLARD's Standpunkt ein, indem er dieselben durch zwillingsartige Verwachsung von weniger symmetrischen Schichten zu stande kommen läfst, überhaupt dazu gelangt, die unsymmetrische Form und Anordnung als das Ursprüngliche, Gesetzmäfsige, höhere Symmetrie nur als Scheinbares anzusehen. (Festrede d. k. bayr. Akad. d. W. 1888. [28/3.*]; MJa. 1889. II. 37—40. Ref. BRAUNS.) SAUER.

F. L. Nason, *Einige Mineralien aus dem Staate New-York.* *Turmaline* von brauner Farbe und prächtiger Durchsichtigkeit, bis zu 2 dm lang zusammen mit Graphit, Apatit, Titanit, Wernerit, Quarz, Zirkon, Muskovit, Albit, Dipyr, Tremolit, Pyroxen, Pyrit aus dem archäischen Kalksteine von Newcomb, Essex Co. — Die genannten *Dipyrkrystalle* haben eine grünliche Farbe und erreichen die erstaunliche Länge von 5—10 ccm. *Calcit* aus dem bleiglanzführenden Calcitgange von Rossie bildet Zwillinge nach 0P oder ∞P. *Pyroxen* vom Chilson Hill (Ticonderoga), aus dem Calcitgange der Gneisformation zusammen mit Skapolith, Quarz, Apatit und Titanit bildet bis 0,45 m lange bis 1 m im Umfange messende Krystalle, welche Calcit, Graphit und Quarz eingeschlossen enthalten. (N. Y, St. Mus. Nat. His. 1888. 4; MJa. 1889. 17. Ref. BAYLEY.) SAUER.

J. Eyerman, *Über die Mineralogie der French Creek Minen in Pennsylvania.* Mit grofsen Krystallen von Pyrit, Kupferkies und Granat, sowie kleineren Krystallen von Calcit, Orthoklas, Pyroxen und Aragonit und Massen von Pyrallolith, Erythrit. Nadeln von Byssolith im Calcit fanden sich Apophyllitkrystalle von der Zus. 1, Desmine von der Zus. 2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	D
1.	51,63	—	—	25,42	—	6,27	—	16,58	2,35
2.	58,00	13,40	Spur	7,80	1,40	1,03	Spur	18,30.	

(N. Y. Akad. Scienc. 1889. [14/1.]; MJa. 1889. 17—18. Ref. BAYLEY.) SAUER.

J. L. Jarman u. J. F. Mac Caleb, *Untersuchung einer rötlich gefärbten Kupferschlacke mit künstlich gebildetem Cuprit.* Eine 38,03% SiO_2-haltige Kupferschlacke von den Kupferwerken bei Baltimore Md. zeigte kleine oktaedrische Krystalle von Rotkupfererz ausgeschieden. (AmCh. **11**. 30; MJa. 1889. 18. Ref. BAYLEY.) SAUER.

K. Bogdanowitsch, *Über das Türkislager bei Mischapur, Persien.* Am Südabhange der aus eisenschüssigen gestreiften Porphyren bestehenden Ali-Mirsai befinden sich die berühmten Türkisgruben von Maaden. Der Türkis durchtrümert in zahllosen Adern der Porphyr und wird nicht, wie man früher annahm, aus alluvialem Detritus, also von sekundärer Lagerstätte gewonnen. (VRM. **13**. 364—65; MJa. 1889. 18—19. Ref. TSCHERNYSCHEW.) SAUER.

P. Jeremejew, *Topaskrystalle aus den Goldseifen des Gebietes der Orenburger Kosaken im südlichen Ural.* Diese Rosatopase besitzen einen ausgesprochenen Trichroismus und zeigen die Flächen: ∞P. ∞$\breve{P}2$, $^1/_2$P, $^1/_3$P und stark entwickelt $\breve{P}\infty$ oder die Kombination: ∞P, ∞$\breve{P}$, $\breve{P}\infty$, $^1/_2$P, $^2/_3\breve{P}2$, $^1/_3\breve{P}3$, endlich: ∞$\breve{P}2$, ∞P, $^1/_2$P u. sehr hervortretendem 0P. (VRM. **13**. 350—51; MJa. 1889. 19. Ref. TSCHERNYSCHEW.) SAUER.

R. Artini, *Über den sogenannten Savit von Montecatini.* An der Hand genauer krystallographischer Bestimmungen beweist der Vf., dafs genanntes Mineral identisch mit Natrolith sein müsse. (RAL. 1888. 51; MJa. 1889. II. 22. Ref. BAUER.) SAUER.

E. Mattirolo, *Über Natrolith von Montecatini.* Die krystallographische Bestimmung ARTINI's mit Bezug auf den sogenannten Savit erhält durch den Vf. volle Bestätigung durch die Analyse, welche einen ächten Natrolith und vollständiges Fehlen der früher in dem Savit vermuteten Magnesia anzeigt.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O
48,07	27,05	Spur	16,56	9,62.

(ATo. **21**. 848—51; MJa. 1889. II. 23. Ref. RINNE.) SAUER.

E. Artini, *Natrolith aus dem Venetianischen.* 1. *Natrolith von Mte. Baldo* besitzt die Formen: ∞P, P, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, ∞$\bar{P}2$, ∞$\bar{P}3$, von denen letztere beiden Flächen neu für Natrolith sind. Axenverhältnisse: a : b : c = 0,97 962 : 1 : 0,34 991.

Ebene der opt. Axen ‖ $\infty P\breve{\infty}$; positive Mittellinie ‖ der Brachydiagonale. $2V = 61°53'$. Dieser Natrolith findet sich in den Hohlräumen eines brecciösen Basalttuffes, oft tief in den begleitenden Apophyllit eingewachsen. Die Krystalle sind bis 2 mm dick. — 2. *Natrolith von Montecchio Maggiore* in den Hohlräumen eines Basaltmandeltsteines zusammen mit Cölestin, Analcim, Calcit, Apophyllit, rötlichem Gmelinit, Chabasit u. Seladonit in folgender Form auftretend: ∞P, P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, $P\frac{\overline{11}}{10}$. Axen- und optische Verhältnisse mit vorigem nahe übereinstimmend. — 3. *Natrolith von S. Pietro di Lugo* in bis 2 cm langen, feinen Nadeln von der Form: ∞P, P, $\infty P\breve{\infty}$; andere Vorkommnisse wie jene von Altavilla, Brendola, Fongara bei Recoaro etc. wurden krystallographisch zum Teil wegen winziger Ausbildung nicht näher untersucht. (Riv. di min. ct. 1887. 71; MJa. 1889. II. 19—21. Ref. Bauer.) Sauer.

E. Artini, *Über einige neue interessante Natrolithkrystalle vom Mte. Baldo.* Des weiteren fand Vf. noch folgende Flächen: $P\breve{\infty}$, 3P, 5P, $3P\bar{3}$, $5P\bar{5}$, $3P\breve{3}$. (Riv. Min. Crist. it. II. 14; MJa. 1889. II. 21—22. Ref. Bauer.) Sauer.

G. Luzzato, *Analysen des Natrolithes vom Mte. Baldo.* Das vollkommen klare, wasserhelle Material ergab in 2 Analysen folgende Resultate:

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	H_2O
1.	47,16	26,76	16,18	0,28	9,57
2.	47,36	26,85	16,42	—	9,47,

welche auf die Formel: $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$, hinweisen. (Riv. min. kryst. it. 1888. VI. 54—55; MJa. 1889. II. 28. Ref. Bauer.) Sauer.

H. Solly und **H. Robinson**, *Francolit, eine Varietät des Apatits von der Levant Mine, St. Just (Cornwall).* Die klaren hexagonalen Tafeln von D. 3,186 lieferten Robinson folgende eigentümliche Zus.:

	$CaCO_3$	$Ca_3P_2O_8$	CaF_2
1.	2,845	88,108	9,041
2.	2,887	89,206	8,552.

(MMag. 7. 57—60; MJa. 1889. II. 28—29. Ref. Rinne.) Sauer.

E. Artini, *Einige neue Beobachtungen über die Zeolithe von Montecchio Maggiore. Desmin* selten, wegen Kleinheit nicht näher untersucht, *Heulandit* dagegen in 3 mm grofsen Krystallen der Kombination: 0P, $\infty P\infty$, $-P\infty$, $P\infty$, ∞P, $P\infty$, $\frac{1}{2}P$. Axenwinkel, zuweilen auf derselben Platte, wechselnd; ebenfalls Axenebene oft weder ⊥ noch ‖ zur Basis, sondern einen Winkel von etwa 30° bildend, der mit vorkommende Apophyllit zeigt zuweilen nur die Formen: P, ∞P, 0P. (RAZ. 1888. 4. [6/5.*]; MJa. 1889. II. 23—25. Ref. Bauer.) Sauer.

G. B. Negri, *Über die Krystallform des Apophyllites von Montecchio Maggiore bei Vicenza.* Die nach 0P tafelförmigen Krystalle zeigten aufser P, $\infty P\infty$ noch die Formen $\frac{1}{3}P$ und $\frac{1}{5}P$. (AVen. [6.] 5. 55; MJa. 1889. II. 25—26.) Sauer.

G. B. Negri, *Gmelinit aus dem Venetianischen.* 1. *G. von Montecchio Maggiore* im Basaltmandelstein, 1—4 cm breit, bis 2 cm hoch, licht rosa bis milchweifs; Flächen: P, 0P, ∞P, neu: $P^5/_6$. Auf P federartige Zeichnung in der Richtung der Endkanten, auf ∞P horizontale Riefung, D. 2,04. Doppelbrechung schwach negativ. 2. *G. von Ronca*, kleine Kryställchen in sers. mandelsteinartigen Basalt: P (vorherrschend), ∞P. (Riv. min. kryst. it. 1888. II. 3—13; MJa. 1889. II. 26—27. Ref. Bauer.) Sauer.

A. G. Högbom, *Pyrrhoarsenit von Sjögrufvan.* Die Analyse des rein gelben, aber mit Calcit und Baryt vermengten Materiales ergab:

CO_2	$BaSO_4$	FeO	MnO	CaO	MgO	As_2O_5	Sb_2O_5
1,27	3,96	Spur	19,18	18,35	3,50	50,92	2,60.

Das Mineral ist nicht als antimonhaltiger Berzeliit aufzufassen. (Geol. Fören. Stockh. **9**. 397; MJa. 1889. II. 44. Ref. Scheibe.) Sauer.

C. W. Blomstrand, *Analysen von Cer- und Ytterphosphatmineralien Norwegens.* 1. *Monazit von Moss;* a. lichtbraun, D. 4,89. — b. rotgelb, D. 4,64. — 2. *Monazit von Dillingsö;* a. lichtbraun, D. 5,19. — b. matt gelbbraun, D. 5,18. — 3. *Monazit von Lönneby i Raade bei Moss;* a. braungelb. — b. aschgrau, D. 4,77. — 4. *M. von Arendal;* graubraun, D. 5,15. — 5. *M. von Narestö bei Arendal;* violettbraun, D. 5,117. — 6. *M. von Hvalö;* a. gelbbraun (wahrscheinlich sehr unrein). — b. violettbraun, D. 5,08.

	P_2O_5	SiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O
1 a.	28,62	1,51	4,54	32,52	29,41	2,04	0,36	0,22	0,84	—	0,27
b.	26,37	2,10	9,20	31,23	24,51	1,83	1,97	—	0,93	0,16	1,53
2 a.	29,41	0,93	3,81	36,83	26,78	1,81	0.33	0,12	0,34	—	0,18
b.	27,07	1,85	9,60	25,82	30,62	2,03	1,01	0,15	0,91	0,03	0,35
3 a.	28,27	1,65	9,34	28,06	29,60	1,82	0,66	0,16	0,53	—	0,21
b.	27,99	1,58	9,03	30,98	25,88	2,76	1,25	—	0,55	—	0,20
4.	27,55	1,86	9,57	29,20	26,26	3,82	1,13	—	0,69	—	0,52
5.	28,94	1,32	7,14	30,58	29,21	0,78	0,42	0,18	1,19	—	0,09
6 a.	23,85	5,95	9,05	27,73	21,92	2,86	4,63	—	1,83	—	1,61
b.	27,28	2,02	11,57	30,46	24,37	1,58	1,10	—	1,05	—	0,38

	SnO_2	ZrO_2	PbO	MnO
1 a.	0,22	—	—	—
b.	0,21	—	—	0,28
2 a.	0,09	—	—	—
b.	—	—	0,58	0,08
5.	—	—	0,33	—
6 a.	—	0,66	—	—
b.	0,08	—	0,26	0,24.

Als Resultat vorstehender Analysen führt der Vf. an, daſs die Monazite normale Salze der dreibasischen Phosphorsäure, und die hierbei überschüssigen Basen an Kieselsäure gebunden seien. Die betreffenden Silikate scheinen bei der Beständigkeit ihrer Beimischung, die sich jedoch niemals hoch beläuft, einen wichtigen Bestandteil des Monazites zu bilden. Man muſs geradezu an eine isomorphe Vertretung jener in diesem denken. Bezüglich der Rolle, welche das Thorium spielt, ist zu vermuten, daſs dieses wohl zum Teil mit einem zweiwertigen Elemente ein dem Cerphosphat isomorphes Phosphat bilde, wie etwa $Ca^{II}\,Th^{IV}(PO_4)_3$.

Auch im Xenotim hat der Vf., wie nachfolgende Analysen beweisen, die Anwesenheit eines Silikates feststellen können. 1. Xenotim von Hvalö, braunviolett, D. 4,49. Mittel aus 3 Analysen. 2. Xenotim von Narestö, graubraun, D. 4,492.

	P_2O_5	SiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	Y_2O_3	E_2O_3	Al_2O_3	F_2O_3	CaO	H_2O
1.	32,45	1,77	3,33	1,22	38,91	17,47	0,36	1,88	0,34	1,03
2.	29,23	2,36	2,43	0,96	30,23	24,34	0,28	2,01	1,09	1,77

	SnO_2	ZrO_2	MnO	PbO	UO_2	MgO
1.	1,19	0,76	0,13	0,21	—	—
2.	0,08	1,11	—	0,68	3,48	0,26.

(Geolog. Fören. Stockh. **9**. 160; MJa. 1889. II. 44—46. Ref. Scheibe.) Sauer.

B. Lotti, *Über tertiäre Ophiolithe in Toskana.* Die Ophiolithe in Toskana und Ligurien (Serpentine und verwandte Gesteine) sind teils paläozoischen (!) Alters, und dann Kalksteinen und Glimmerschiefern eingeschaltet, teils zum Tertiär gehörig, und dann massig, durch durchgreifende Lagerung charakterisiert und, wie sonst echte

Eruptivgesteine, von Kontakterscheinungen begleitet. Sie stellen sich dar als Serpentin, Diabas und Gabbro. Der Olivin ist bastitführend und geht in Lherzolith über. Die Gabbros besitzen einen wechselnden Gehalt an Labrador, Olivin, Saussurit, Serpentin, Granat, und werden zum teil von Granit wie Hypersthenit begleitet. Im Kontakte sind die tertiären Kalksteine durch diese Eruptivgesteine, welche einer einzigen eocänen Eruptionsperiode angehören, in Marmor oder Dolomit mit Kalksilikaten umgewandelt worden. (Geol. Fören. Stock. **10**. 235—38. 1888; MJa. 1889. II. 93. Ref. COHEN.) SAUER.

F. Becke und **M. Schuster**, *Geologische Beobachtungen im Altvatergebirge.* Aufser Mitteilungen über Tektonik des Gebietes orientierte Klüftungen, Streckungserscheinungen werden die sogen. Phyllitgneise näher beschrieben, in welchen die Vff. durch Dynamometamorphose veränderte Gneise erblicken wollen. Dieselben nehmen daher keinen besonderen stratigraphischen Horizont ein. (VWi. 1887. 109—19; MJa. 1889. II. 86. Ref. BECKE.) SAUER.

H. Lenk, *Zur geologischen Kenntnis der südlichen Rhön.* Nach einem kurzen Überblicke über die Topographie der südlichen und östlichen Rhön werden die Sedimentärformationen (Buntsandstein, Muschelkalk, Tertiär) kurz behandelt, die Eruptivgesteine eingehend beschrieben. Der Vf. fand vertreten 1. *Phonolithe*, plagioklasfreie ohne Hauye, plagioklasführende mit Hauye (Tephrite?). Die Plagioklase des letzteren Gesteinstypus (Analyse 1. 1a 27% HCl l., 1b in HCl unl.) vom Käuling bei Bischofsheim werden ihrer D. 2,596 wegen als Albitoligoklas bezeichnet. 2. *Glasbasalte* (Limburgite) an 13 Punkten. 3. *Nephelinbasalte*, glasführend von 19 Fundorten, glasfrei von 75 Fundorten. Ein olivinfreies Nephelinaugitgestein, dem Löbauer Nephelinit im Habitus ähnlich, besitzt die Zus. 2. Fundort Leubach bei Fladungen. Ein typischer Nephelinbasalt, nämlich jener von Dreistelz bei Brückenau, lieferte die Zus. 3. 4. *Feldspatbasalte*, teils olivinfrei, teils olivinhaltig (40 Vorkommnisse). 5. *Nephelinplagioklasbasalte (Basanite)*, von denen das typische Vorkommen von Volkersberg bei Brückenau die Zahlen unter 4. lieferte. 6. *Hornblendebasalte*, schliefsen sich jedenfalls den Tephriten an. Ein als *Dolerit* im SANDBERGER'scher bezeichneter, d. h. angeblich statt Magnetit lediglich Titaneisen führender Feldspatbasalt von Windbühl, südlich von Zeitloss bei Brückenau, besteht nach KNAPP chemisch aus 5. Unter den vulkanischen Trümmergesteinen sind die oolithführenden und auf Jod reagierenden Tuffe vom Kreuzberge, sowie die Schlackenagglomerate dieser Lokalität von Interesse, welche neben Granit-, Gneis- und Buntsandsteinfragmenten Olivinbomben und isolierte grofse und kleine Chromdiopside von der Form $\infty P \infty$, 0P, $mP\infty$ und der Zus. 6 enthalten. Als fremde Einschlüsse in den Basalten sind zu verzeichnen: Krystalline Schiefer, Granit, Gabbro, Buntsandstein, Schieferthone des Röth, Muschelkalk (irrtümlicherweise werden auch die Olivinknollen hierzu gerechnet, d. Ref. S.). Es ist nicht gelungen, die oben genannten verschiedenen Basaltvorkommnisse kartographisch abzugrenzen. Dem Alter nach sollen folgen: auf den Hornblendebasalt und Phonolith der Nephelinbasalt. Nach BÜCKING wäre in der nördlichen Rhön der Feldspatbasalt wiederum älter als der Nephelinbasalt.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O	D.
1.	51,91	1,56	19,58	6,39	2,30	5,50	0,54	3,32	7,70	0,72	0,50	2,713
1a.	25,85	0,55	26,51	23,53	3,48	8,86	1,44	2,31	3,08	2,65	1,84	—
1b.	61,64	1,93	17,00	—	1,86	4,24	0,20	3,77	9,42	—	—	—
2.	39,08	0,85	22,13	3,40	5,72	12,56	5,44	1,77	6,85	0,50	1,28	2,910
3.	40,31	0,89	12,24	5,77	10,92	12,12	9,10	1,08	7,72	0,45	0,29	3,114
4.	40,73	0,46	20,70	4,26	8,38	10,78	5,32	0,60	7,28	0,49	2,00	3,141

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O	D.
5.	50,75	1,26	14,15	8,28	4,58	7,72	6,61	1,18	2,67	1,52	1,03	2,843
6.	54,50	—	6,46	1,98[1]	4,00	17,87	14,58	MnO 0,70	BaO 0,23			3,300

[1] = Cr_2O_3; zu 5: CO_2 = 0,97. Analyse 1. wurde von M. Schmidt, 5. von Knapp, die übrigen vom Vf. ausgeführt.

(Inaug.-Diss. Würzburg 1887; MJa. 1889. II. 74—79. Ref. Böcking.) Sauer.

J. H. L. Vogt, *Norwegische Erzlagerstätten.* 1. *Die Titaneisenerzvorkommnisse in dem Noritfelde von Eggersund-Soggendal.* Der Norit dieses etwa 1200 qkm grofsen Distriktes ist zweierlei Art, entweder licht, fast nur aus Labrador bestehend, oder dunkel, und dann noch dazu Hypersthen und Titaneisen enthaltend. Innerhalb dieser Hauptgesteine, welche keine Übergänge ineinander zeigen und nach der Gneisgrenze hin scharf abstofsen, ihr Korn verfeinern, sich also wie Eruptivmassen verhalten, treten noch jüngere Eruptivmassen, einmal sehr grob oder sehr feinkörnige Norite, sowie Gänge von Diabas, Olivindiabas, Diabasporphyrit auf. Die Titaneisenerzlager haben ebenfalls gangförmigen Charakter und werden, da sie gelegentlich von Diabasen durchsetzt werden, lediglich als besonders basische Schlieren oder Nachschübe der eruptiven Hauptmasse angesehen. Von diesen Lagerstätten sind die beiden gröfsten das St. Olafsfeld bei Ekersund und der Storgang bei Soggendal. Erstere bildet einen 5—6 km langen Gangzug mit bis 12 m mächtigen Einzelgängen, neben denen sich der 30 m mächtige Olafgang (Diabas) kontinuierlich hinzieht. Die Gangmasse ist Titaneisen mit nur wenig Labrador, Hypersthen und Pyrit vermischt. Der zweite Gang ist 3 km lang, bis 70 m mächtig und durch eine deutliche Parallelstreifung ausgezeichnet. 2. *Das Kiesfeld von Varaldsö* (Hardanger Fjord). Das Grundgebirge der Insel Varaldsö besteht aus Phylliten, mit körnigem Kalkstein, Quarzitschiefern und Konglomeraten, welche in ihrem oberen Horizonte drei abbauwürdige, 3—5 m mächtige Lager von kupferhaltigem, mit Quarz, Hornblende und Magnetit, sowie etwas kohliger Substanz vermischtem Schwefelkies aufweisen. Gehalt an S etwa 40%, an Cu etwa 0,7%. *Die Thelemark-Saetersdaler Erzformation (Nachträge).* Die Kupfergrube von Aamdal in Skafse baut seit Ende des 17. Jahrhunderts Gänge ab, welche silberhaltigen Kupferkies, Buntkupfererz, etwas Silber, selten Glaserz in einer Gangmasse von Quarz, Kalkspat, Flufsspat führen und in mit Hornblendeschiefer wechsellagerndem Glimmerschiefer aufsetzen. 2. *Kupfererzlagerstätten zu Guldnäs* sind mit Quarzitschiefer durchsetzenden Grünsteingängen eng verknüpft.

Die Umwandlung des *Granits* zu *Greisen* neben den Erzgängen ist im Gebiete von Telemarken eine gewöhnliche Erscheinung, dabei stellt sich Calcit, Fluorit und Epidot ein. Die *Golderzgänge* von Svartdal in Flatdal (Silgjord) verknüpfen sich mit in der Quarzitschieferformation aufsetzenden, lokal mit Kugelstruktur ausgebildeten Dioritgängen und führen als Gangmasse Quarz, Turmalin, Calcit, Eisenspat als noch beibrechende Erze neben gediegen Gold: Kupferkies, Schwefelkies, Wismutglanz, Bleiglanz, gediegen Silber. (Arch. f. mathem.-naturi. Krist.; MJa. 1889. I. 97—99. Ref. Stelzner.) Sauer.

Hj. Sjögren, *Auswerfung von Naphta aus zwei Bohrlöchern der Apscheron Halbinsel bei Baku im Herbst 1887.* Durch Bohrungen hervorgerufene kolossale Fontainen von Naphta lieferten nach einem Berichte etwa 160 Mill. kg Naphta, von denen nur $^1/_5$ geborgen werden konnte. Die gleichzeitig ausgeworfenen Mengen von Sand und Steinen, auf mehr als 100 000 cbm geschätzt, vereitelten alle Mafsregeln zur Verstopfung u. zertrümmerten mit Leichtigkeit aus Balken und Eisenbahnschienen gefertigte Schilder; Steine von mehr als 100 kg Gewicht, welche in die Löcher zur Verstopfung geworfen wurden, kamen wieder herauf und wurden noch mehr als 10m hoch emporgeschleudert. (Bergjourn. Pt. Petersburg. 1887; MJa. 1889. 105—6. Ref. Nikitin.) Sauer.

Ignaz Beissel, *Der Aachener Sattel und die aus demselben vorbrechenden Thermalquellen.* In vorliegender Arbeit sind Beobachtungen und Unterss. von mehr als zwei Jahrzehnten niedergelegt, welche sich auf Ergiebigkeit, Steigkraft, spez. Gew., Wärme, Gasgehalt, Beschaffenheit der suspendierten Stoffe und Mikroorganismen der Quellen beziehen. Die Thermen von Aachen und Burtscheid entspringen dem oberdevonischen Kalksteine, welcher in zwei parallelen Zügen in dem SW—NO streichenden „Aachener Sattel" zu Tage tritt, und zwar auf einer grofsen Dislokationsspalte dieses Gebietes. Die Unterschiede in Temperatur und Zus. der Quellen sind die Folge ungleicher Abkühlung, Mischung mit wilden Wässern und der Auflösung beim Durchströmen durch zusammengesetzte Schichten dieser Devonkomplexe. Es ist kein Grund vorhanden, eine Verschiedenheit des Ursprungsgebietes der Quellen anzunehmen. (Aachen 1886. 1—338. 10 Holzschn. 4 Tafeln; MJa. 1889. II. 56. Ref. Böhm.) Sauer.

L. Fletcher, *Über ein Meteoreisen aus dem Distrikte Nejed (Centralarabien).* Das 59,4 kg schwere Eisen enthält kleine Einschlüsse von Graphit und Troilit, liefert beim Anätzen Widmannstätten'sche Figuren und besteht aus:

Fe	Ni	Co	P	S + Cu	Rückstand (Chromit und Kohlenstoff)
91,04	7,40	0,66	0,10	Spur	0,59

(MMag. 7. 179—82; MJa. 1889. II. 41. Ref. Cohen.) Sauer.

L. Fletcher, *Über ein Meteoreisen mit krystallisiertem Chromit aus Greenbrier Co., Westvirginia.* Das Eisen ist aktiv, enthält Graphit, Chromit, Schwefeleisen, Schreibersit, liefert Widmannstätten'sche Figuren und besteht aus:

Fe	Ni	Co	P	Cu + S	Rückstand	D_{17}.
91,59	7,11	0,60	0,08	Spur	0,12	7,869

(MMag. 7. 183—86; MJa. 1889. II. 41—42. Ref. Cohen.) Sauer.

Analytische Chemie.

H. N. Warren, *Magnesium als Reagens.* Weil es frei von Arsen ist, kann das Magnesium am besten zur Entwickelung von Wasserstoff im Marsh'schen Apparat dienen; da es ferner frei ist von Eisen, benutzt man es am besten zur Reduktion von Eisenlagg. für die titrimetische Bestimmung. Aus essigsaurer Lsg. fällt Magnesium leicht und vollständig das Zink im metallischen Zustande, und dies Verhalten kann zur Bestimmung desselben in manchen Gemischen benutst werden. Wenn man zu einer essigsauren Lsg. von Chrom- und Eisenoxyd Magnesium fügt und kocht, so scheidet sich das Eisen im metallischen Zustande mit etwas Oxyd verunreinigt auf dem Magnesium vollständig aus; die abfiltrierte Lsg. enthält keine Spur von Eisen. Auch als Reagens auf trockenem Wege ist Magnesium zu empfehlen, da es alle Metalle mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle reduziert. (ChN. **60**. 187—88.) Bodländer.

Internationaler Chemikerkongrefs, Paris. 1. *Analyse der Ackererden.* Die vom 30. Juni bis 1. August vereinigt gewesene Versammlung hat einige Beschlüsse über anzuwendende Methoden gefafst. a. Zur Trennung des Sandes vom Thon ist die Schlösing'sche Methode ohne Modifikation anzuwenden. b. Für die Bestimmung des Stickstoffs in dem Boden ist die Natronkalkmethode hinreichend genau. Die geringe Menge von Nitraten ändert das Resultat nicht merkbar. c. Zur Bestimmung der Salpetersäure wendet man die Schlösing'sche Methode an. d. Zur Bestimmung des Ammoniaks mufs man die Erde mit einer möglichst schwachen Säure in möglichst kleinem Überschusse, aber in einer zur Zers. alles Carbonats hinreichenden Menge behandeln. Die Bestimmung erfolgt in der Lsg.

nach den üblichen Methoden. e. Unterscheidung von Gesamtphosphorsäure und unmittelbar assimilierbarer Phosphorsäure ist nach der Ansicht des Kongresses nicht möglich. f. Unterscheidung zwischen dem unmittelbar assimilierbaren und dem gesamten Kali. Das Kali besteht im Boden in drei Formen: schwer angreifbare Silikate (für den Landwirt von geringem Interesse), mehr basische Silikate, welche von Säuren angegriffen werden, und leicht angreifbare, also auch direkt assimilierbare Silikate. Es wird vorgeschlagen, das ursprünglich von GASPARIN angegebene Verfahren zur Bestimmung des durch konz. Säuren angreifbaren Kalis anzuwenden (Behandeln der Erde mit sd. Königswasser, bis der nicht angegriffene Sand völlig weifs ist). g. Bestimmung des Kalks. Es wird das neuerdings (87. 700) von MONDESIR angegebene Verfahren empfohlen. h. Zerkleinerung der Erde für die Analyse. Für die Kalibestimmung geht die Erde durch das Sieb Nr. 60 (60 Fäden auf 1 Zoll), ebenso für die N-Bestimmung.

2. *Analyse der Düngemittel.* a. Bestimmung des Stickstoffs. Der Gesamt-N wird nach DUMAS, der Salpeter-N nach SCHLÖSING bestimmt. Zur Bestimmung des Ammoniak-N ist zunächst die Salpetersäure mittels Eisenchlorür und Salzsäure zu zers. Das NH_3 wird sodann mit Magnesia destilliert. Im Rückstande wird der organische N durch die Natronkalkmethode bestimmt. b. Unterscheidung der Phosphate und N-haltigen Düngemittel nach ihrem Ursprunge. Es wird wesentlich mkr. Prüfung empfohlen. Leder und Blut unterscheiden sich von anderen ähnlichen Stoffen (Horn, Wolle, Ölkuchen) durch ihre Unlöslichkeit in verd. Salpetersäure. Übrigens kann man beide voneinander mittels Schwefelsäure von 60° B. unterscheiden, welche das Blut, nicht aber das Leder löst.

3. *Analyse von Futtermitteln.* Hierüber werden folgende Ansichten ausgesprochen: a. Die Trennung der sogenannten Fettstoffe und Harze ist praktisch interesselos. b. Unterscheidung der verdaulichen celluloseartigen Elemente. Der Kongreſs weist die Frage in dieser Form als nicht zu beantwortend zurück. c. Bestimmung der N-freien Extraktivstoffe erfolgt aus der Differenz. d. Bestimmung der nährenden N-Verbindungen. Als solche sind nur die in verd. Essigsäure unl. N-haltigen Substanzen anzusehen. Aus dem N-Gehalte derselben wird die albuminoide Substanz berechnet. e. Endlich einigt sich der Kongreſs über die Formulierung der Resultate. (ChZ. **13**. 1391—92. 19/10.) SACHSSE.

Hermann Alt, *Einstellung von Silberlösung.* Vf. verwendet zur Einstellung Chlorbarium, welches man leicht rein, mit 2 Molekülen W. krystallisiert, erhält, und welches sich an der Luft nicht verändert. Um die Umsetzung des Bariumchlorids mit dem als Indikator angewandten Kaliumchromat zu verhindern, setzt man einen Überschuſs von Zinksulfat zu und darauf erst das Kaliumchromat und titriert, ohne zu filtrieren. (ChZ. **13**. 1376.) BODLÄNDER.

Louis Mangin, *Über das Vorkommen von Pektinsubstanzen in den Pflanzen.* Eine ganze Reihe von Farbstoffen wird, ohne die Cellulose zu färben, von den Pektinsubstanzen aufgenommen und kann daher zu deren Nachweis dienen. Hierher gehören das Phenosafranin, Methylenblau, Bismarkbraun, Pariser Violett, Rosolan etc. Bedingung für die Färbung ist, daſs die Fl. neutral oder kaum essigsauer ist. N-haltige Stoffe, Lignin und Cutin, werden auch gefärbt, da aber die Verb. der Farbstoffe mit den Pektinsubstanzen wenig beständig ist, so wird dieselbe durch A., Glycerin oder Säuren entfärbt, während die genannten anderen Verbb. gefärbt bleiben. Übrigens giebt es auch eine Menge anderer Substanzen, welche selbst in neutraler Lsg. die Pektinsubstanzen nicht, wohl aber die N-haltigen Substanzen färben. Mischt man eine der letzteren mit einem Stoffe der anderen Reihe, so erhält man sehr schöne Doppelfärbung. Der Sicherheit wegen hat sich Vf. auch präparativ in allen Fällen von der Anwesenheit von Pektinsubstanzen überzeugt, wo seine Reagenzien solche

anzeigten, und umgekehrt. Das Vorkommen von Pektinsubstanzen ist ein ganz allgemeines. (Cr. **109**. 579—82. [7/10.*].) SACHSSE.

H. Lajoux, *Nachweis und Bestimmung der Stickstoffsäuren im Trinkwasser.* Vf. hatte früher mit GRANDVAL ein Verfahren zum Nachweis geringer Mengen von HNO_3 angegeben, welches auf der Umwandlung von Phenol in Trinitrophenol (**85**. 694) beruht. Jetzt empfiehlt Verfasser als Reagens auf Nitrite eine Mischung von 3 g Phenol und 37 g krystallisierter reiner Essigsäure und nennt dasselbe „Acetophenol". Es reagiert nicht auf Nitrate. Man dampft das Acetophenol mit dem zu untersuchenden W. ein und setzt dann NH_3-Lsg. hinzu; bei Ggw. von Nitriten entsteht eine mehr oder weniger starke Gelb-, bezw. Braunfärbung, die auch zur kolorimetrischen Bestimmung dienen kann. (JPCh. [5.] **26**. 292—94. 1/10.) PROSK.

Walther Hempel, *Über die Bestimmung des Phosphors im Phosphorzinn.* Löst man Phosphorzinn in Königswasser, so fällt durch H_2S ein beträchtlicher Teil des Zinns als phosphorsaures Zinnoxyd, und man verliert Phosphor. Aller P. wird gefunden, wenn wie bei Fahlerz im Chlorstrome aufgeschlossen wird und $SnCl_4$ und PCl_5 in 10 ccm konz. HNO_3 aufgefangen werden. Die Apparate werden mit 1 Teil konz. HNO_3 u. 2 Teile W. nachgespült u. mit Molybdänsäuremischung die Phosphorsäure gefällt. Statt 0,05 und 0,12% P wurde nur 1,7 und 1,6% gefunden. (B. **22**. 2478. 28/10. [1/10.].) WAGNER.

S. Weinwurm, *Zur Bestimmung der Borsäure im Weine.* Die RIPPERT'sche Methode zum Nachweis von Borsäure im Weine ist nur dann zuverlässig, wenn man ein Liter Wein eindampft und statt des Curcumapapiers eine Curcumalsg. nimmt. Die Borsäure ist meist nur in Spuren im Weine vorhanden. (ZNH. **3**. 186—87. Sept. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

M. Padé, *Bestimmung von Natriumdicarbonat in der Milch.* Die Milchasche enthält, wenn der Milch Natriumdicarbonat zugesetzt worden war, phosphorsaures Natron- u. Calciumdicarbonat, während die normale Milchasche schwach alkalisch ist u. an W. nur Spuren von Phosphaten abgiebt. Man bestimmt also die Alkalinität u. den Gehalt an Calciumphosphat in der Asche. (L'Ind. lait; MZ. **18**. 709.) PROSK.

Friedrich Mayer, *Zur qualitativen Analyse des Schwefelammoniumniederschlags.* Der von Ni u. Co befreite Schwefelammonium-Nd. hält neben Zn und Mn, auch die Sesquioxyde von Fe, Cr, Al, wenn diese vor dem Zusatz von Schwefelammon nicht mit NH_3 ausgefällt sind. Die Trennung von Zn und Mn, von Al und Fe erfolgt bekanntlich am einfachsten durch Kochen mit Natriumacetat, bei welcher Behandlung die Sesquioxyde ausfallen.

Chrom fällt nur bei Ggw. von Fe, zuweilen aber unvollständig oder auch gar nicht. Ebenso wie Fe_2O_3 und Cr_2O_3 quantitativ durch KHO fallen, wenn ersteres etwa im Verhältnis 4 : 1 anwesend ist, fällt nach dem Vf. auch Cr durch Natriumacetat vollständig, wenn genügend Eisen (5 Fe : 1 Cr) vorhanden. Da, wenn die Chromlösung ohne genügenden Fe-Zusatz mit Natriumacetat gekocht wurde, bei nachträglichem Zusatze von $FeCl_3$ aus der Lsg. weder Fe noch Cr ausfallen, muſs der ungefähre Bedarf an $FeCl_3$ in einer Probe ermittelt werden, ehe die Hauptlsg. gekocht wird. Die Filtrate müssen farblos sein und dürfen durch H_2O_2 nicht gelb gefärbt werden (Bildung von Na_2CrO_4), wenn Mn zugegen ist, muſs nach dem Zusatze von H_2O_2 erst vom Oxydationsprod. des Mn abfiltriert werden.

Vf. weist noch darauf hin, daſs das sog. reine H_2O_2 des Handels zuweilen gröblich mit $BaCl_2$ und Thonerdesalzen verunreinigt ist. (B. **22**. 2627—30. 28/10. [14/10.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) WAGNER.

Georg Lemme, *Über die Trennung von Wismut und Blei.* Geprüft wurden die Methoden von ULLGREEN und PATERA (BERZELIUS Jahrb. **11**. 148), von LÖWE (Jpr. **74**. 464 und **67**. 464), die Bestimmung des Wismuts als arsensaures Wismut nach

Salkowski, welche annähernd genaue Resultate liefert, die Methode von Hertzog (87. 1241), die Trennung des Wismuts vom Blei als Oxybromid, die Scheidung des Wismuts als Oxychlorid, eine Methode, die sich mit gutem Erfolge zur Trennung der beiden Metalle verwenden läfst, wenn die zur Zers. des $BiCl_3$ nötige Menge W. vorhanden ist. Es ist ferner darauf zu sehen, dafs in der Lsg. der Chloride genügend W. vorhanden ist, damit das wl. $PbCl_2$ in Lsg. bleibt und wieder eine ausreichende Menge Säure, um die Ausscheidung des Oxychlorids zu verhindern. Die Verss. zur Trennung des Pb vom Bi durch Kaliumnitrit, welches in salpetersaurer Lsg. das letztere Metall fällt, zeigten, dafs dem Bi-Niederschlage keine konstante Zus. zukommt, und dafs die Methode eine umständliche ist.

Von den titrimetrischen Methoden zur Bestimmung des Bleies ist die Hempel'sche (Fällung als Oxalat und Titrieren mit Kaliumpermanganat) eine genaue; dasselbe gilt von der Methode von Schwarz (D. 169), welcher Kaliumdichromat benutzt, und von Mohr (Lehrb. d. Titriermethode 115).

Die Eigenschaft des Phenolphtaleïns, bei Ggw. von Metallsalzen, die durch Alkali zers. werden, auf Zusatz desselben erst dann eine Rotfärbung zu zeigen, wenn die Zers. bereits vor sich gegangen ist, sollte zur mafsanalytischen Bestimmung des Bleies benutzt werden. Setzt man zu einer neutralen Lsg. von Bleinitrat Natronlauge, so wird erst dann Rötung eintreten, wenn das Nitrat völlig zers. ist. 1 Äq. Natronlauge entspricht einem Äq. Blei, wenn man zur Vermeidung des erst entstehenden Nd. zu der neutralen Bleilsg. soviel Seignettesalz zugefügt hat, dafs der weifse Nd. sich wieder gelöst hat. Dieses letztere Salz darf nicht in der Wärme hinzugefügt werden, weil sich dabei ein Teil des Bleies als basisches Tartrat ausscheidet. Auf die Färbung des Phenolphtaleïns hat das Seignettesalz keinen Einfluſs. Man verfährt so, dafs man zu einer neutralen Lsg. von Bleinitrat soviel einer kalt gesättigten Lsg. von Seignettesalz hinzusetzt, dafs sich der entstehende weifse Nd. von weinsaurem Blei wieder klar l., vers. dann die Fl. mit Phenolphtaleïnlsg. (1 : 30 A.) und läfst Zehntelnormalnatronlauge zutropfen, bis eine tiefrote Färbung entsteht. Der Überschufs der letzteren wird mit Zehntelnormalsalpetersäure zurückgenommen, wobei eine vollkommene Entfärbung des Indikators eintreten mufs (0,1 ccm Zehntel-Normalnatronlauge = 0,0207 g Pb). Die zur Bestimmung des Bleies bekannten Methoden liefsen sich nicht zu der des Wismuts verwenden. Die Fällung des Wismuts mit Oxalsäure aus saurer Lsg. ist unvollständig, weil die freie HNO_3 einen Teil des Nd. l. Als Chromat das Bi zu bestimmen, ist deshalb nicht ratsam, weil die Zus. der entsprechenden Ndd. nicht hinreichend festzustellen ist, seine Bildung auch immer einen Überschufs des Chromates bedarf; oder man müfste bei der Berechnung nicht von einer normalen Chromatflüssigkeit, sondern von einer normalen Wismutlsg. ausgehen und nach dieser die Chromatlsg. stellen. Doch auch in diesem Falle waren die Resultate nicht brauchbar. (Diss. [14/8.] Berlin. II. Chem. Lab.) Proskauer.

W. Minor, *Bestimmung von Kadmium in dem bei der Zinkfabrikation gewonnenen Kadmiumstaube.* Man l. 20 g Kadmiumstaub in HCl unter Vermeidung eines gröfseren Säureüberschusses, filtriert, verdünnt auf 1 l, nimmt davon 50 ccm, verd. sie auf $^1/_2$ l, fällt mit H_2S, sammelt auf gewogenem Filter, wäscht mit h. W., trocknet bei 110°, wägt, l. wieder in HCl und wiederholt die Fällung und Lsg. noch dreimal. Zum Auflösen des CdS-Nd. nimmt man auf 0,4 g CdS 10 g HCl von D. 1,19 und verd. auf 250 ccm. (ChZ. 13. 1376—77.) Bodländer.

F. G. Wiechmann, *Die Aschenbestimmung im Rohzucker.* Vf. verglich an verschiedenen Sorten von Kolonialzucker die Ergebnisse der Scheibler'schen Methode der Veraschung mit Schwefelsäure mit der von ihm in einem eigenen Verfahren ermittelten Menge der „kohlensauren Asche". Nach diesem Verfahren wird der Zucker gelöst, filtriert, die Lsg. eingedampft und verascht, dann wird durch Ausziehen mit

W. der lösliche von dem unl. Teile getrennt, letzterer geglüht, gewogen, wieder zum Filtrat gefügt und in der Fl. die SiO_2 durch Eindampfen mit HCl unl. gemacht u. filtriert; in dem Filtrate hiervon wird Eisen und Thonerde durch NH_3 abgeschieden und filtriert. Das Filtrat wird mit Ammoniumoxalat versetzt und bis zur Trockenheit und bis zum Entweichen des NH_3 verdampft. Die Oxalate werden durch Zusatz einer geringen Menge von kohlensaurem Ammonium in Carbonate umgewandelt, dann wurde das NH_3 wieder ausgetrieben, die M. mit W. behandelt, filtriert, ausgewaschen und Filtrat und Waschwässer vereinigt. Der Rückstand besteht aus Calcium- und Magnesiumcarbonat. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volum eingedampft, mit kohlensaurem Ammon befeuchtet, zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand gewogen. Der nach Angabe des Vf's. aus kohlensauren Alkalien bestehende Rückstand soll zusammen mit der früher bestimmten unl. Asche die Zahl für die gesamte kohlensaure Asche geben. (Wenn das Verfahren in dem mir vorliegenden Auszuge richtig wiedergegeben ist, so muſs es ganz falsche Ergebnisse liefern, da namentlich die Alkalien nicht als Carbonate, sondern als Chloride zur Auswage kommen müssen und auch die Erdalkalien nicht richtig bestimmt sein können. Ref.) Die so erhaltenen Werte für die kohlensaure Asche weichen von den nach Scheibler durch Veraschen mit H_2SO_4 und Abzug von ein Zehntel erhaltenen wesentlich ab; sie stimmen besser mit den Werten überein, die man erhält, wenn man die gefundenen Werte der schwefelsauren Asche angiebt, jedoch ohne Abzug von einem Zehntel, aber mit Berücksichtigung der anorganischen (?) Beimengungen. Die Veraschung mit H_2SO_4 giebt höhere Werte, als die ohne H_2SO_4 bei einem Zucker, der reich an Chloriden, Carbonaten und organisch sauren Salzen ist, nicht aber bei einem Zucker, welcher reicher an Silikaten und Sulfaten ist, weil die letzteren bei Ggw. wie bei Abwesenheit von H_2SO_4 unverändert bleiben, die anderen Alkalisalze aber bei Umwandlung in Sulfate an Gewicht zunehmen. Vf. hält es für zweckmäſsig, das Gewicht der Sulfatasche ohne Abzug in allen Fällen der Berechnung zu Grunde zu legen. (Sch. **11**. 15; NZRb. **23**. 165—69.) Bodländer.

R. Kegler, *Neues Reagens auf Holzstoff.* Während die meisten Holzstoffreagenzien sowohl mit Vanillin als mit Koniferin Farbenreaktionen liefern, reagiert die Phenolsalzsäure nur mit Koniferin, und das Thallin nur mit Vanillin; letzteres hat auch noch den Vorteil, daſs eine konz. Lsg. seines Sulfates in wsr. A. ohne die lästige Anwendung einer Säure Rkk. von unbegrenzter Farbendauer auf verholztem Gewebe giebt. Man legt die Schnitte in reinen A. und befeuchtet sie dann mit dem Reagens. Alle verholzten Partien färben sich dunkelorangegelb, während Cellulose- und Korkmembranen völlig ungefärbt bleiben. Hervorzuheben ist, daſs Thallin und seine Salze, wenn sie nicht absolut rein sind, durch Belichtung sich schwach rosa färben und diese Färbung event. der Cellulose- und Korkwand mitteilen. (Botan. Centralbl.; CAz.; BIGw. 1889. 644.) Bodländer.

H. Gilbert, *Zur Prüfung des Cassiaöles.* Vf. hat gefunden, daſs Cassiaöle, welche den Ansprüchen der Pharmacopoea Germ. ed. II. völlig genügten, einen sehr beträchtlichen Abdampfungsrückstand von harzartiger Beschaffenheit hinterlieſsen. Bei der Bestimmung der nichtflüchtigen Bestandteile, in der Weise ausgeführt, daſs 1 g Öl auf einem flachen Uhrglase bei 110—120° bis zum konstanten Gewichte erhitzt wurde, konnte in verschiedenen Cassiaölen 5—30%, in zwei Cassiaölen, deren Reinheit verbürgt war, 6 und 11% Harzrückstand festgestellt werden, im echten Ceylonzimmtöle 2—3%. Eine so beträchtliche Zunahme an Harz läſst sich durch Einw. von Luft und Licht während der Aufbewahrung nicht erklären, zumal diese in geschlossenen Gefäſsen geschieht.

Reines Cassiaöl von D. 1,060, in welchem 20% Kolophonium aufgelöst worden war, zeigte D. 1,065. Die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung wurde auch bei diesem kolophoniumhaltigen Öle ausgeführt und ergab, daſs auf grund derselben

das Öl nicht zu beanstanden sei. Bei der von der Pharmakopöe geforderten Salpetersäureprobe kann man nach Verss. des Vf's sogar in die Lage kommen, echte Öle zu beanstanden und verfälschte als rein anzusehen. Zur Beurteilung des Cassiaöles reichen die Vorschriften der Pharmakopöe nicht aus, und eine Bestimmung des Abdampfrückstandes ist unerläfslich. Verss., durch die Ermittelung der Säurezahl einen Anhaltepunkt für die Menge des vorhandenen Harzes zu gewinnen, führten zu günstigen Resultaten. Die Säurezahl wurde in der Weise bestimmt, dafs 2 g Cassiaöl. in 30 ccm A. gel., unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit alkohol. Kalilsg. titriert und die dabei auf 1 g Substanz verbrauchten mg Kalihydrat als Säurezahl angegeben wurden. So wurden folgende Säurezahlen gefunden:

In echtem Cassiaöle (mit 6% Abdampfrückstand)	13
„ „ (nach 40 stünd. Durchleiten von Luft) .	13
In echtem Ceylonzimmtöle (mit 2% Abdampfrückstand) . .	9
„ „ (mit 2½% Abdampfrückstand) .	10
In verfälschtem Cassiaöle (mit 28% Abdampfrückstand) .	47
„ „ (mit 20% Kolophonium) . . .	40
Kolophonium, D. 1,08	150.

Diese Zahlen stehen in einem gewissen Verhältnisse zum Abdampfrückstande, resp. Harzgehalte des Cassiaöles, und es empfiehlt sich daher bei der Unters. desselben die Ermittelung der Säurezahl. (ChZ. **13**. 1406—7. 23/10.) SACHSSE.

A. Welzel, *Über den Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins.* Vf. bespricht die Methoden des CO-Nachweises und bestätigt die Angaben EULENBURG's über den Einfluſs von Chlorverbb. auf Oxy- u. CO-Hämoglobin. $ZnCl_2$ oder sehr verdd. Lagg. von $PtCl_4$ färben CO-Blut hellrot, normales Blut braun bis braunschwarz. Nimmt man an Stelle des unverd. Blutes wssr. Blutlagg., so färben sich auch die durch Spaltung des Hämoglobins in Eiweifs und Hämatin resultierenden Eiweifskoagulate. Auch andere Fällungsmittel von Eiweifs rufen spez. Rkk. im CO-Blut hervor. CO-Blut u. O_2-Blut zwei Minuten lang in k. W. gehalten, zeigen eine himbeerrote, bez. graubraune Fällung. Die Rk. gestattet, noch 25% CO-Hämoglobin nachzuweisen. 5%ige Carbolsäure erzeugt im CO-Blute einen karminroten, im O_2-Hämoglobin einen braunroten Nd. (noch 16% CO-Hämoglobin nachweisbar). Ähnlich verhielt sich Phosphormolybdänsäure. Auf Zusatz von 15 ccm 20%iger K_4FeCy_6-Lsg. in 2 ccm Essigsäure (1 Vol. Eisessig : 2 Vol W.) zu 10 ccm CO-Blut, wird dieses intensiv hellrot, normales Blut schwarzbraun. Mit dem Stehen ändert sich die erstere Farbe in der Weise, dafs nach ca. drei Wochen die obere Hälfte des CO-Koagulums braun, und die untere hellrot ist. 4 Tle. Blut mit 4 Tln. Wasser verd. und mit dem dreifachen Volum einer 1%igen Tanninlsg geschüttelt, färbt sich zunächst hellrot, mit einem gelblichen Stich, nach 1—2 St. bräunlich, und nach 24 St. grau; das CO-Blut wird ebenfalls hellrot, mit einem Stich ins Blaue, bleibt aber karmoisinrot. Beide Rkk. traten noch deutlich auf bei 1% CO-Hämoglobin in 10%O_2-Hämoglobin, es gelang mit denselben der Nachweis von CO in der Luft, welche einen CO-Gehalt von 0,0023% besafs. Phenylhydrazin (40%ige alkoh. Lsg.) ruft in Blutverdünnungen 1 : 40 eine hellrote Farbe hervor, wenn CO vorhanden ist, dagegen bei Abwesenheit des CO eine dunkelrote, später schwarz werdende Färbung. Zusatz von mehr als 5 Tropfen der Lsg. giebt im O_2-Hämoglobin einen grauvioletten, im CO-Hämoglobin einen rosa Nd. Der Tod von Kaninchen trat ein, wenn deren Blut zu Dreiviertel mit CO gesättigt war. (Verh. physik. med. Ges. Würzburg. N. F. **23**. 3; Cm. **27**. 732—34. 5/10.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Die neue Flückiger'sche Morphinbestimmung u. ihre praktische Anwendung.* Die in der Pharm. Germ. II. enthaltene alte FLÜCKIGER'sche Methode wurde von diesem in der Weise modifiziert, dafs dem Opium vor allem das Narkotin,

dann Wachs, Kautschuk, Fett etc. entzogen wurde. Das der Prüfung auf Morphin zu unterwerfende Opium soll mit Chlf. ausgeschüttelt werden. Vf. hält nun für Hauptfehler der Methode den Weingeistzusatz und das Schütteln. Der erstere muſs vermieden werden bei allen jenen Morphinbestimmungen, in denen das Alkaloid durch NH_3 ausgeschieden wird, da der A. stets etwas von Morphin gelöst enthält. Ungenügendes Schütteln hat ebenfalls zu niedere Morphinwerte im Gefolge. Das nach der FLÜCKIGER'schen Methode abgeschiedene Morphin ist dagegen rein. Das Verfahren leidet an den Fehlern, daſs es mehr Morphin als gebührlich nicht zur Ausscheidung bringt, daſs der Gang durch die Chloroformextraktion unbequem ist u. langsam verläuft, u. daſs die Resultate von der Zufälligkeit des Schüttelns abhängig sind. (PCH. **30**. 602—6. 10/10. Helfenberg.) PROSKAUER.

E. H. Amagat u. **Ferdinand Jean**, *Über die optische Analyse der Öle u. der Butter*. Vff. haben gefunden, daſs die Veränderungen, welche der Wert des Refraktionsindex verschiedener Öle durch die allgemein zu ihrer Verfälschung angewandten Substanzen erleidet, als Basis für eine optische Kontrollmethode dienen können. Der Apparat, welchen Vf. genauer beschreiben, ist also ein speziell für diese Art von Unterss. hergerichtetes Refraktometer. Es wurde festgestellt, daſs die Abweichung, welche man erhält, wenn man zahlreiche Proben desselben Öls in das Prisma des Apparats bringt, nach deren Herkunft nur innerhalb enger Grenzen schwankt. Mit demselben Instrumente kann man auch die Ggw. von Oleomargarin in der Butter erkennen, zu welchem Zweck natürlich die Butter geschmolzen sein muſs. Die Butter wird bei niederer Temperatur geschmolzen, durch Musselin filtriert u. mit Ä. behandelt. Die Lg. wird mit lauwarmem W. gewaschen, filtriert, vom Ä. durch Verdampfung befreit und bei 110° getrocknet. Die Substanz, welche auf diese Weise aus unverfälschter Butter verschiedener Herkunft gewonnen wurde, gab eine konstante Abweichung von 35 Teilstrichen links vom Nullpunkte. (Die Teilung ist eine willkürliche, die Abweichung, welche mit Klauenfett erhalten wurde, galt als Nullpunkt.) Mit Margarin erhält man nur 19 Teilstriche nach links. Butter mit 10% Margarin gab 32 Teilstriche, so daſs man noch weniger als 10% erkennen kann. Da alle vegetabilischen Öle starke Abweichungen nach rechts geben, also umgekehrt wie die reine Butter, so sind Verfälschungen damit noch leichter zu erkennen. (Cr. **109**. 616—17. [14/10.*].) SACHSSE.

Frédéric Reverdin u. **Ch. de la Harpe**, *Analyse der Methylaniline*. Gegen die von den Vff. vorgeschlagene Methode (**89**. I. 653) hat GIRAUD (**89**. II. 517) das Bedenken ausgesprochen, daſs dieselbe die Anwendung von absolut reinem Essigsäureanhydrid voraussetze, welches schwer zu beschaffen und zu erhalten sei. Vff. erwidern darauf, daſs ihre Methode kein reineres Anhydrid verlange als die Methode GIRAUD. Es genüge, das Anhydrid in gut geschlossenem Gefäſse aufzubewahren u. seinen Titer von Zeit zu Zeit festzustellen. Die Verflüchtigung des Anhydrids, welche GIRAUD ebenfalls als Fehlerquelle bei dem Verfahren der Vff. rügt, läſst sich leicht vermeiden, wenn man rasch verfährt und in einem hinreichend weiten und kalt gehaltenen Gefäſse. Daſs die Bildung von Nitro- und Nitrosonitroamin bei der Bestimmung des Monomethylamins nach NÖLTING auf einem Überschuſs des angewandten Nitrits beruht, wie GIRAUD hervorhebt, ist richtig, aber von den Vff. selbst bereits früher erwähnt und die Ursache für sie geworden, ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Monomethylanilins aufzusuchen. (BPar. [3.] **2**. 482—83. Oktober.) SACHSSE.

H. Richter, *Analyse des Rums*. Solange nicht die charakteristischen Äther des Rums isoliert sind, ist man nicht im Stande, genaue Angaben über die charakteristischen Komponenten des echten Rums zu machen. Zur Bestimmung der Ä. verseift man in einer Druckflache 25 ccm der abdestillierten Fl. mit 10 ccm KOH

2 St. lang bei 100°. Die Kalisalze werden in der eingedampften Fl. durch Normal-H_2SO_4 zers. wird u. dann, zurücktitriert. Die Bestimm. des Invertzuckers darf nicht direkt im Rum vorgenommen werden, sondern es müssen erst vorher andere die Bestimmung störende Substanzen mit Bleiessig ausgefällt werden. Zu 50 ccm erhitzte FEHLING'sche Lsg. giebt man 10 ccm des vom Bleiwasser abfiltrierten Rums u. verfährt weiter nach der ALLIHN'schen Methode (HERZFELD's Tabelle). Der zur Reduktion des Cu_2O benutzte Wasserstoff wird zunächst durch Chamäleonlsg., dann durch Jod, welches sich in Glaswolle suspendiert in einem U-Rohr befindet, u. durch eine Jodkaliumlsg. gewaschen. Eine Prüfung darauf, ob ein echter oder verfälschter Rum vorliegt, kann durch die WIEDERHOLD'sche Rk. mit konz. H_2SO_4 (3 ccm auf 10 ccm Rum) erkannt werden. Bei echtem Rum bleibt der spez. Geruch beständig, während das Aroma bei Façonrum verschwindet. — Der Rum wird schon in Jamaica mit Zuckercouleur gefärbt. Da die letztere noch unzers. Rohrzucker enthält, so läßt sich die künstl. Färbung durch den Nachweis des letzteren konstatieren. Die tief schwarze Färbung auf Zusatz von Fe_2Cl_6 tritt bei Façonrum meist nicht auf, künstlicher Rum reagiert nach längerem Aufbewahren ungleich saurer als echter. Derselbe ist außerdem höchst selten frei von Fuselöl. Die Ameisensäure im echten Jamaicarum findet man im mit Alkali eingedampften Rum, indem man den Rückstand mit H_2SO_4 destilliert u. das Destillat mit $AgNO_3$ prüft. Nach Vf. enthielt:

	Spez. Gew. 15,5°	Alk.-Gew. %	Extrakt %	Asche %	Wasser %	Invertzucker, %
Rum aus Berlin a.	0,8868	57,24	0,7092	0,0135	66,74	131,4
Rum aus Berlin b.	0,8788	60,38	0,5105	0,0864	69,05	77,9
Demarara-Rum	0,8861	57,24	0,6710	0,0722	66,46	159,8
Verschnittener Rum	0,9267	42,52	0,4301	0,0151	50,88	–

(Z. landw. Gewerbe **9**. 11; VMa. **4**. 80—81.) PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Bestimmung freier Weinsäure im Essig.* Vf. hat in einem Essig von 3,6% Acidität 0,63% Weinsäure aufgefunden, welcher Zusatz als Geschmackscorrigens dienen sollte. Um eine solche Verfälschung nachzuweisen, benutzt man die Gelbfärbung, welche eine 1%ige Fe_2Cl_6-Lsg. noch in einer Lsg. von 0,1 mg Weinsäure in 100 ccm W. hervorruft. 1 ccm der zu untersuchenden Probe wird auf 1 l verd., u. 10 ccm hiervon mit 2 ccm der obigen Fe_2Cl_6-Lsg. vers. Essigsäure reagiert nur dann auf die Eisenlsg., wenn ihr Gehalt im Essig 10% und darüber beträgt. Behufs quantitativer Bestimmung füllt man 5 ccm des Essigs zum Liter auf und bringt je nach der Konzentration des Essigs 5, 10, 15, 20 ccm der Lsg. in enge Cylinder von farblosem Glase, so daß die Schicht 18—20 cm hoch ist; dann fügt man 2 ccm der Fe_2Cl_6-Lsg. hinzu u. beobachtet den Farbenton, welchen man mit Weinsäure-Fe_2Cl_6-Lsg. von bekanntem Weinsäuregehalt vergleicht. Dazu verwendet man eine 0,1%ige Weinsäurelsg.; die obere Grenze für diese kolorimetrische Bestimmung ist für 100 ccm 0,006 g freie Weinsäure. Durch Aciditätsbestimmung des Essigs kann man dann den Gehalt an reiner Essigsäure erfahren. Gefärbte Essige müssen entfärbt werden. (ZNH. **3**. 185—86. Sept. Wien.) PROSKAUER.

Carl Amthor u. **Jacob Stern**, *Analysen zweier rechtsdrehender Naturhonige.* Zwei elsässer Honige hatten die Eigenschaften:

D. der Lsg. 1 : 2	α_D der 10%igen Lsg.	α_D der Lsg. nach Vergärung	α_D der Lsg. nach Vergärung u. Verzuckerung
–	+ 10,7° LAURENT	+ 6,36	–
1,1245	+ 10,26° „	+11,07	+4,09.

Invert-zucker	Rohr-zucker	Dextrinartiges Kohlehydrat	Asche	Phosphor-säure
57,878	12,1609	6,1209	0,6310	0,0625
62,39	5,0255	9,03	0,7722	—

Stickstoff	Dextrin berechnet aus dem Traubenzucker	
	nach der Drehung	nach der Gewichtsanalyse
0,0826	—	—
0,0465	9,00	9,07.

Die Übereinstimmung der aus der Gewichtsanalyse u. der nach der Drehung berechneten Zahlen ergiebt, dafs in der That bei der Verzuckerung der unvergärbaren Substanz Traubenzucker gebildet war, und somit der Honig Dextrin enthielt. Dies wurde auch durch eine Reindarst. des Dextrins, Überführung desselben in Traubenzucker u. Darst. von dessen Phenylglycosazon bestätigt; dessen F. 204—205° und übrigen Eigenschaften stimmten mit denen des Derivates vom Traubenzucker überein. — Fabriken von Kartoffelzucker befanden sich nicht in der Nähe der Produktionsorte der Honige; Vff. halten es für möglich, dafs das Dextrin dadurch in den Honig gekommen ist, dafs die Bienen die süfse Würze in Bierbrauereien aufgesucht haben. (ZAng. 1889. 575—76.) BODLÄNDER.

F. Gantter, *Die Bestimmung des Gerbstoffes mit Chamäleon.* Bei dem von v. SCHRÖDER modifizierten LOEWENTHAL'schen Verfahren wird bekanntlich die Menge der Gerbsäure durch Titrieren mit Permanganat unter Anwendung von Indigolsg. als Indikator bestimmt. Diese Methode liefert zwar übereinstimmende Resultate bei übereinstimmender Art des Arbeitens, aber bei auch nur geringen Abweichungen in der Konzentration der Lsgg., der Schnelligkeit des Chamäleonzusatzes u. dgl. wesentlich verschiedene. Der Grund liegt darin, dafs keineswegs der gesamte Gerbstoff oxydiert ist, wenn die blaue Farbe des Indigos zerstört ist. Eine vollständige Oxydation des Tannins ist nicht in der Kälte, sondern erst in der Siedehitze zu erreichen, und sie giebt sich dadurch zu erkennen, dafs sich bei Ggw. eines Überschusses von Permanganat ein bleibender Nd. von Manganoxydhydraten bildet, der auch bei längerem Kochen nicht verschwindet; setzt man dann gemessene Mengen von titrierter Oxalsäure zu, so wird die Fl. wieder wasserhell, und man kann den Überschufs an Oxalsäure leicht in der Kälte mit Permanganat zurücktitrieren, wobei die Oxydation der Oxalsäure und des Tannins für beendet anzusehen ist, wenn die durch einen Tropfen überschüssiger Permanganatlsg. bewirkte Färbung bei mindestens 5 Minuten langem Stehen nicht verschwindet. Verss. mit Tanninlsgg. und Chamäleonlsgg. von verschiedener Konzentration ergaben, dafs in allen Fällen der Chamäleonverbrauch vollständig proportional der Menge des oxydierten Tannins war, und dafs auch bei Anwendung von verschiedenen Tanninsorten immer 1 mg Tannin äquivalent war mit 3,988 mg $KMnO_4$, bezw. 7,951 mg Oxalsäure. Vergleichende Verss. an einem wss. Auszug von Eichenrinde mit der gewichtsanalytischen Methode, wonach durch Bestimmung der Trockensubstanz vor und nach Fällung des Gerbstoffs mit Haut die Menge des Gerbstoffs sich ergiebt, und mit der LOEWENTHAL-SCHRÖDER'schen Methode zeigten, dafs bei Anwendung der neuen Methode Werte gefunden wurden, welche mit den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten nahezu vollständig übereinstimmten, indem die in zehn Verss. nach beiden Methoden ermittelten Werte im Verhältnis von 0,99—1,01 : 1 standen. Die nach der LOEWENTHAL-SCHRÖDER'schen Methode erhaltenen Werte standen zu den gewichtsanalytischen im Verhältnis 1,91 bis 2,37 : 1. 1 mg Gerbstoff benötigte nach des Vf.s Methode 3,932—4,029, nach LOEWENTHAL's Methode 0,378—0,462 mg $KMnO_4$. Zur Ausführung der Methode erhitzt man 10 ccm Eichenrindeauszug (10 g in 1000 ccm W.) nach Zusatz von 10 ccm verd. H_2SO_4 bis nahe zum Sieden, setzt Permanganatlsg. (1000 ccm = 3,988 g $KMnO_4$

= 1 g Gerbstoff) zu, bis die rote Farbe nur noch langsam verschwindet, erwärmt wieder zum Sieden und setzt das Permanganat nur tropfenweise zu, aber immer erst, nachdem die Fl. wieder vollkommen wasserhell geworden ist. Gegen das Ende der Rk. scheidet sich eine geringe Menge eines braunen Nd. aus, der sich, solange die Rk. noch nicht beendet ist, beim starken Kochen immer wieder löst; verschwindet er nicht mehr, so läfst man noch etwa 1 ccm Chamäleonlsg. im Überschufs zufliefsen, kocht mehrmals stark auf, wobei die rote Färbung verschwindet und sich ein dichter brauner Nd. ausscheidet. Man läfst jetzt Oxalsäurelsg. (1000 ccm = 7,951 g krystallisierte Oxalsäure) in gemessener Menge in die heifse Fl. zufliefsen, bis dieselbe vollkommen wasserhell geworden ist, und titriert mit Permanganat aus. Man mufs eine zweite Portion des Auszuges nach Fällung mit Haut ebenso behandeln und den Chamäleonverbrauch dabei in Rechnung ziehen; derselbe ist aber in der Regel so gering, dafs er bei der Gerbstoffbestimmung für technische Zwecke vernachlässigt werden kann. — Mit der Prüfung der Anwendbarkeit der Methode zur Wertbestimmung ist Vf. noch beschäftigt; da zur Oxydation des Gerbstoffs verschiedener Abkunft stets eine solche Menge Permanganat nötig ist, welche der für reines Tannin erforderlichen sehr nahe kommt, ist ein günstiges Ergebnis wahrscheinlich. (ZAng. 1889. 577—80. Heilbronn.) BODLÄNDER.

H. Röttger, *Zur Wachsuntersuchung.* G. BUCHNER hatte (ChZ. **12**. 1276) die Ansicht ausgesprochen, dafs chemisch gebleichtes Wachs höhere Säurezahlen (23,01), höhere Verseifungszahlen (98,36) und niedrigere Verhältniszahlen (1 : 3,2) besitze, als Naturwachs mit bezw. 20,2, 94,0, 1 : 3,65. Vf. fand dagegen bei Unters. eines mit H_2SO_4 gebleichten Wachses: D. 0,966, Säurezahl 20,2, Ätherzahl 76,7, Verseifungszahl 96,9 und Verhältniszahl 1 : 3,79 und glaubt demgemäfs nicht, dafs man bei der Beurteilung von gebleichtem Wachs andere Normalzahlen annehmen müsse, als bei gelbem Wachs. (ChZ. **13**. 1375—76.) BODLÄNDER.

A. Pinchon, *Beitrag zur Prüfung des Pfeffers.* Pfefferpulver hat Vf. häufig mit Olivenabfällen und Stärke versetzt gefunden, eine Probe war mit Sägespänen verfälscht. Man kann verfälschtes Pfefferpulver schon an der Alkalität der Aschen erkennen; so z. B. enthielt die Asche von schwarzem Pfeffer 16,67% Alkali (berechnet auf Na_2CO_3), von weifsem Pfeffer 1,01%, während das erst erwähnte Verfälschungmittel 5,75—8,64% Alkalicarbonat (% der Asche) lieferte. Charakteristisch ist auch der Chlorgehalt, der bei schwarzem Pfeffer 6,32%, bei weifsem Pfeffer 1,7%, bei Olivenkörnern 1,54—0,46% beträgt. (RFa. **3**. 21—22. 15/9. Elbeuf.) PROSKAUER.

Verband deutscher Schokoladefabrikanten, *Zur Frage der Untersuchung von Kakaoerzeugnissen.* Von Seiten des Reichsschatzamtes ist der Begriff: Schokolade, Kakaomasse und Kakaopulver bekannt gemacht worden. 1. Schokolade ist eine Mischung von Kakao mit vergütungsfähigem, inländischem Zucker, nebst einem bis 1% ansteigenden Zusatz von Gewürzen (Zimmt, Nelken, Vanille und Vanillin). 2. Kakaomasse ist gemahlenes und in Formen gebrachtes Erzeugnis der gerösteten enthülsten Kakaobohne. 3. Kakaopulver ist ein aus Kakaomasse gewonnenes Erzeugnis, dargestellt durch teilweises Abpressen der in der letzteren durchschnittlich enthaltenen 50% Kakaobutter, oft auch unter Zusatz von Alkalien. Letztere werden bis zu 2% verwendet, behufs Zerteilung der Farbstoffe im Kakaopulver, um dasselbe l. zu machen. (VNa. **4**. 39; ChZ. **13**. Rep. 41.) PROSKAUER.

V. Bishop, *Über den Nachweis von Erdnufsöl im Leberthran.* Der Zusatz von Erdnufsöl zum Leberthran bezweckt, letzterem einen angenehmeren Geschmack zu verleihen. Vf. bestimmt zunächst D^{15}., dann die Erhitzung mit konz. H_2SO_4 und schliefslich die Bromabsorptionsfähigkeit nach der Methode HALPHEN. Man l. nach der letzteren 1 g der Fettsäuren in 20 ccm CS_2, fügt überschüssige titrierte Bromlsg.

hinzu und titriert den Überschufs des Broms mit einer mit Eosin gefärbten Natronlsg. So wurden ermittelt in:

	D^{15}.	Erhitzung mit 20 g H_2SO_4 (10 g Öl u. 10 g Mineralöl)	Bromabsorption
Weifser Leberthran	0,9265	106°	0,732
„ „	0,9257	102°	„
Dunkler „	0,9264	102,5°	„
Erdnufsöl	0,9170	66°	0,534
Mischung 20% Erdnufsöl u. 80% Leberthran (weifs) . .	0,9243	97°	0,689.

Da die Rk. der H_2SO_4 auf beide Öle sehr energisch ist, so mufs man, um dieselbe zu verzögern, eine gleiche Gewichtsmenge Mineralöl zufügen. (JPCh. [5.] **20**. 302—3. 1/10.) PROSKAUER.

J. A. Müller, *Die Bestimmung der Kohlensäure in den Ackererden.* Vf. macht auf die längst bekannte Thatsache aufmerksam, dafs man bei volumetrischen Bestimmungen der CO_2 die in der Entwickelungsflüssigkeit gel. gebliebene CO_2 mit in Rechnung zu ziehen habe, und dafs auch die Schwankungen des Druckes und der Temperatur, welche zwischen dem Augenblick liegen, wo man das Reaktionsgefäfs schliefst und nach Beendigung der Rk. das Volum abliest, zu berücksichtigen seien. (BPar. [3.] **2**. 483—86. Oktober.) SACHSSE.

Technische Chemie.

F. Benker, *Notiz über eine Verbesserung in der Fabrikation der Schwefelsäure.* Vf. empfiehlt die von LUNGE u. ROHRMANN (**89**. II. 417) erfundenen Plattentürme, die hauptsächlich die GAY-LUSSAC-Türme zu ersetzen bestimmt sind und vor diesen grofse Vorteile haben. Ihr Volum braucht nur $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ von dem des GAY-LUSSAC zu sein, ihre Reinigung ist viel leichter und bringt nicht den Verlust an nitroser Säure mit sich, der mit der so umständlichen Reinigung der GAY-LUSSAC's verbunden ist. Ein kleiner Turm von 2 m Länge, 1,30 m Breite und 4—5 m Höhe wird bessere Dienste leisten, als ein GAY-LUSSAC von 20 m Höhe und 2,5 m Durchmesser. Dafs die Säure bei der geringeren Höhe nur ein Viertel so hoch gehoben zu werden braucht, wie beim GAY-LUSSAC, kommt auch als Vorteil in betracht. Bau und Unterhaltung ist bei den Plattentürmen billiger als bei den GAY-LUSSAC's. Die Hauptwichtigkeit werden aber die Plattentürme haben, wenn sie zwischen die einzelnen Bleikammern eingeschoben werden und dort zugleich Mischung und Abkühlung der Gase und Dämpfe bewirken. Bei dem grofsen Überschufs von Sauerstoff und nitrosen Dämpfen in den Türmen wird die Bildung von Stickoxydul und damit ein Stickstoffverlust verhindert werden. Durch die vollendete Mischung der Gase wird die Bildung von H_2SO_4 in der nächsten Kammer eine höchst energische sein. Die Länge der Kammern wird nur halb so grofs zu sein brauchen wie bisher. Bei einem Werke, welches 10 Tonnen Pyrit verbrennt, würden zwischen die drei Kammern zwei Türme von 5 m Länge, 0,7 m Breite und 4,5 m Höhe und hinter die dritte Kammer ein als GAY-LUSSAC dienender Turm von 3,2 Länge, 1,3 m Breite und 5—5,5 m Höhe kommen. (Msc. **33**. 1209—12.) BODLÄNDER.

Rud. Weber, *Über den Einfluſs der Thonerde auf den Entglasungsvorgang und den Schmelzprozeſs des Glases.* (Siehe auch C. **89**. II. 617—18.) Das Rauhwerden des Glases an der Oberfläche geschieht dadurch, dafs die durch die Luftfeuchtigkeit gebildete Schicht von Hydrosilikaten W. verliert und schuppenartig abblättert. Wird die ganze M. des Glases matt und krystallinisch, so bilden sich, wie bei den Laven,

welche oft schön ausgebildete Augit- oder Leucitkrystalle enthalten, krystallinische Ausscheidungen schwerer schmelzbarer Silikate, z. B. Wollastonit, $CaO + 2SiO_2$. Nach PELOUZE mangelt den leicht entglasenden Gläsern Thonerde, welch' letztere nach Vf. auch den Fluſs befördert und die Bearbeitung begünstigt. Schmelzverss., welche Vf. in Platintiegeln mit Sätzen ohne und mit Thonerde ausführte, bestätigten vollständig die im Groſsen gemachten Erfahrungen. Die Thonerde erschwert, verhindert aber nicht absolut die Entglasung, indem z. B. ein groſser Kalkgehalt (17 %), wie bei grünem Flaschenglas, trotz der Anwesenheit von ca. 7 % Thonerde eine Entglasung schon bei mäſsigem und kurzem Erhitzen herbeiführt. Daſs die Thonerde das Schmelzen der Sätze erleichtert, zeigte sich bei von Chamottesteinen umschlossenen kegelförmigen Glassätzen, von welchen, im gleichen SEGER'schen Ofen neben einander erhitzt, nur jene niederschmolzen, welche Thonerde enthielten. In der folgenden Debatte erwähnt FRANK, daſs die englischen Mondglasmacher schon seit Jahrhunderten Thonerde verwenden, und daſs die Wirkung der letzteren gegen die Entglasung nicht in dem Maſse vorhanden sei. Das Rauhwerden der Gläser habe auch in der Verdampfung der Alkalien seinen Grund. (VGw. 1889. 188—94. [3/6.] Berlin.) WACHTER.

Thomas Turner, *Über die während des Härtens von Stahl auftretenden Farben.* Beim Härten von Stahlwerkzeugen werden dieselben so weit erhitzt, bis eine bestimmte Anlauffarbe auf der blanken Oberfläche auftritt, und dann sofort in k. W. getaucht. Man nimmt an, daſs das Auftreten einer gewissen Farbe immer mit bestimmten Graden der Härte oder Elastizität zusammenfällt; die Temperaturen, bei denen die einzelnen Anlauffarben auftreten, liegen zwischen 220—320° C. Nach des Vf.'s Unterss. ist die Farbe, die verschiedene Eisensorten bei Einw. gleichhoher Temperatur während der gleichen Zeit annehmen, dieselbe, dies gilt für gehärteten und für nicht gehärteten Stahl und für Guſseisen. Nur im Glanz zeigen sich Unterschiede, indem derselbe beim gehärteten Stahl am gröſsten, beim Guſseisen am geringsten ist, während die Farbennuance vom Kohlenstoffgehalt unabhängig ist. Die Zeit, während welcher eine bestimmte Temperatur auf das Eisen wirkt, ist von groſser Bedeutung für die auftretende Farbe; vorausgesetzt ist immer ein ungehinderter Luftzutritt, da bei Luftabschluſs gar keine Farbenerscheinungen auftreten. In den folgenden drei Versuchsreihen traten bei Einw. der Temperatur von 220—227° die einzelnen Farben immer in derselben Reihenfolge, aber je nach der Dauer der Erhitzung in verschiedener Reinheit auf.

Erhitzungszeit	Intervall	Farbe	Erhitzungszeit	Intervall	Farbe	Erhitzungszeit	Intervall	Farbe
Min.			Min.			Min.		
5		dunkelstrohgelb	1		sehr hell strohgelb	2		sehr hell strohgelb
12	7	braun	4	3	hell strohgelb	4	2	strohgelb
21	9	braun mit purpur	9	5	strohgelb	8	4	dunkelstrohgelb
32	11	fast rein purpur	16	7	braun	16	8	braun
45	13	purpur mit einigen blauen Flecken	25	9	braun mit purpur	32	16	braun mit purpur
60	15	fast ebenso	36	11	braun mit gleich- viel purpur	64	32	purpur
77	17	fast rein blau				128	64	dunkelblau
96	19	sehr ähnlich	49	13	purpur mit wenig braun	256	128	grünlichblau
117	21	tiefblau	64	15	purpur mit blau			
		blau mit	81	17	fast rein blau			
140	23	schwachem Stich ins Grüne	100	19	blau			

Die reinsten Farben wurden also in der dritten Versuchsreihe erhalten, in der die Zeit vom Auftreten einer Farbe bis zur nächsten in geometrischer Progression zunahm. Auch bei einer niederen Temperatur können die nämlichen Farben erhalten werden, aber die erforderten Erhitzungsseiten sind sehr lang, während umgekehrt auch die hellen Farben bei höherer Temperatur und kürzerer Erhitzung auftreten. Über die Abhängigkeit der Härte des Stahls von einem längeren Erhitzen auf bestimmte Temperaturen hat Vf. noch keine quantitativen Ergebnisse erhalten, weil es zu schwer ist, Stahl- oder Eisenproben zu finden, die überall gleiche Härte haben. Bisher hat sich ergeben, daſs Proben, die längere Zeit auf 220° erwärmt wurden, bedeutend weicher waren als bei kürzerer Erhitzung auf die nämliche Temperatur. Ein Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt ist gegen die Einw. vergleichsweise niedriger Temperaturen empfindlicher als solcher mit wenig Kohlenstoff. (Proc. of the Birmingham. Phil. Soc. **6**; ChN. **60**. 190—93.) BODLÄNDER.

J. H. J. Dagger, *Darstellung der Legierungen des Aluminiums und Siliciums im elektrischen Ofen (Cowles' Prozeſs).* Die Darst. der Legierungen erfolgt, indem durch ein Gemenge des Erzes mit Kohle und dem zu legierenden Metall ein starker Strom von 3000—5000 Ampères geleitet wird; es entwickelt sich ein brennbares Gas, hauptsächlich aus CO bestehend, und die Legierung scheidet sich im geschmolzenen Zustande aus. Um eine ein Pfund Aluminium enthaltende Legiernng darzustellen, sind durchschnittlich 18 Pferdekräfte in einer Stunde erforderlich. Die Wirkung des Stromes beruht wahrscheinlich uur auf seiner Wärmeentwickelung, durch welche das Erz zum Schmelzen gebracht wird, während die Reduktion durch Einw. der Kohle auf die geschmolzene Thonerde erfolgt. Die Ansicht von HAMPE, daſs nach dem Schmelzen Reduktion des Metalls durch Elektrolyse stattfindet, scheint nicht zutreffend zu sein, weil bei versuchsweiser Anwendung von Wechselströmen, denen fast gar keine elektrolytische Wirkung zukommt, fast ebensoviel Aluminium reduziert wurde, wie bei kontinuierlichem Strom. — Es folgt eine Zusammenstellung verschiedener Versuchsergebnisse über die mechanischen Eigenschaften von Kupferaluminium- und von Eisenaluminiumlegierungen. In letzteren bewirkt Aluminium einen kompakten Guſs und verhindert Blasenbildung. Das Korn ist ein feineres, und dies scheint dadurch bewirkt zu werden, daſs das Aluminium das Eisen befähigt, seinen gesamten Kohlenstoffgehalt bis zum Moment des Erstarrens zurückzuhalten und ihn dann in Form eines sehr feinen Graphitpulvers auszuscheiden. Dadurch wird die M. gleichmäſsiger, als wenn, wie sonst bei langsamem Erkalten, der Graphit sich in groſsen Stücken ausscheidet. Zur Fällung des Graphits ist nur eine sehr geringe Menge Aluminium, 0,25—0,75%, nötig. Die Festigkeit des Gusses wird durch Ggw. von Aluminium sehr vermehrt, aber nur bis zu einem gewissen Gehalt, weil bei einem höheren durch Ausscheidung einer zu groſsen Menge Graphit die Festigkeit wieder kleiner wird. Von Wichtigkeit ist auch, daſs Aluminium den F. des Eisens erniedrigt; schon 0,05% Aluminium bewirken eine Erniedrigung des F. um 500° F., u. die M. wird sehr flüssig und kann in die feinsten Formen gegossen werden. — In dem elektrischen Ofen wird auch eine Siliciumbronze bereitet, welche wegen ihrer groſsen Festigkeit, Zähigkeit und ihres Leitungsvermögens vielleicht das beste Material für Telegraphendrähte bildet. (JSI. **8**. 677—84.) BODLÄNDER.

A. Voigt, *Über die Bedeutung des Schwefels beim Zinkhüttenprozeſs.* Die groſsen Verluste an Zink, die namentlich bei Verhüttung zinkarmer Erze, der Hochofenprodd. und der gerösteten Blende auftreten, werden gewöhnlich dem Schwefelgehalt zugeschrieben, von welchem 1 Teil 2 Teile Zink zurückhalte. Da im Röstgute 7% Gesamtschwefel vorhanden sind (0,5—1,3% als Sulfid- der Rest als Sulfatschwefel), so würde das einen Verlust von 14% Zink begründen. In Wirklichkeit kommt aber in den Rückständen keineswegs auf ein Atom Schwefel ein Atom Zink, wie die folgenden Untersuchungen ergeben:

Benennung der Probe	Gesamtzink	durch NaOH auslaugbares Zink	Rest	Gesamtschwefel	in Essigsäure lösl.	Rest	Sulfatschwefel
I	3,66%	2,90%	1,26%	3,91%	0,91%	3,00%	—
II	3,33 „	2,10 „	1,23 „	4,52 „	—	—	0,21%
III	3,12 „	1,99 „	1,13 „	4,49 „	—	—	—
IV	4,17 „	2,86 „	1,31 „	3,88 „	0,86 „	2,87 „	0,15 „
V	5,33 „	3,21 „	2,12 „	3,41 „	0,79 „	2,62 „	—
VI	5,20 „	3,75 „	1,45 „	3,67 „	0,77 „	2,90 „	—

Das durch Natronlauge ausziehbare Zink kann nicht als Sulfid im Rückstande enthalten gewesen sein, da das ZnS in Natronlauge unl. ist; es bleibt nach Behandlung mit Natronlauge weniger Zink im Rückstande als an den Schwefel gebunden sein kann; letzterer muſs gröſstenteils als Schwefeleisen und als Schwefelcalcium vorhanden sein, und des letzteren Menge ergiebt sich aus dem bei Behandlung mit Essigsäure als H_2S entweichenden Teile Schwefel. Der Schwefel kann auch nicht gerade bei der Blende eine so besonders ungünstige Rolle spielen, da auch Galmei viel Schwefel, als Gips und als Schwefelkies, und zwar 0,52—4,7% enthält; in Hochofenprodd. fanden sich 1,55—2,97% und im Reduktionsmaterial 0,98—1,21%. Die Bedeutung des letzteren geht aus zwei Verss. mit denselben Erzen aber Reduktionscinder von verschiedener Herkunft hervor; in dem einen Falle enthielten die vollständig verschlackten Rückstände 2,5% Zink, in dem zweiten waren sie weniger gut durchgebrannt u. enthielten 4,5% Zink. Allerdings bleibt in den Rückständen ein Teil des Zinks an Schwefel gebunden zurück, aber nur der geringere, und es ist falsch, daſs der in der Blende vorhandene Schwefel ganz besonders ungünstig wirken soll. Bei den Verlusten spielt auſser der Beschaffenheit des Cinders jedenfalls die Temperatur und die Acidität, bezw. Basicität der vorhandenen Minerale eine wichtige Rolle. Solange an Stelle des Muffelbetriebes noch nichts besseres für die Zinkgewinnung getreten ist, wird die Hauptquelle der Verluste immer das Entweichen des Zinkoxydes bleiben, aber auch die übrigen Verlustquellen müssen sorgfältig aufgesucht und eingeschränkt werden. (ZAng. 1889. 571—73.) BODLÄNDER.

A. Voigt, *Über Hygroskopizität einiger Lagergalmeisorten.* Unter Lagergalmei versteht man im Gegensatz zu Stückgalmei sekundäre Ablagerungen aus einem Gemenge von zinkhaltigen Kalk- und Dolomittrümmern, Galmeibrocken, Thon und Lehm. Manche Proben davon sind nach dem Trocknen bei 100° so hygroskopisch, daſs die genaue Einwage für die Analyse sehr erschwert wird. Man muſs die Substanz immer unter dem Exsikkator aufbewahren und die Wägung rasch beenden; Erwärmung auf 125° verringert die Hygroskopizität nicht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in der Ggw. von Haloysit $Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$, einem Mineral von der Härte 1,5—2,5 und D. 1,9—2,1, welches begierig W. aufnimmt und sich dabei in eine zähe, plastische M. verwandelt. (ZAng. 1889. 574.) BODLÄNDER.

Delbrück, *Die toten Punkte bei der Kunsthefebereitung.* Die Träger der Infektion der Hefe mit fremden schädlichen Hefearten sind entweder das unreine Rohmaterial oder unreine Lokale, Gefäſse und Werkzeuge oder unreine, mit Staub beladene Luft. Daher ist Reinlichkeit für die Fernhaltung einer Infektion Hauptbedingung. Der Schutz der Kunsthefe vor Infektion wird ferner darin bestehen, daſs man die Lebensgewohnheiten der verschiedenen Hefearten, die Temperaturen, bei denen die eine in ihrer Lebenskraft die andere überflügelt, den Säuerungsgrad studiert, welcher der einen Hefeart mehr, der anderen weniger dienlich ist etc. Da diese Unters. schwierig ist, wird es Aufgabe sein müssen, die einmal rein bezogene Hefe rein von anderen Hefearten zu halten durch „Vermeidung der toten Punkte bei der Kunsthefebereitung". Dazu gehört, daſs man die Hefe immer in Thätigkeit in den Fll. erhält, in denen

sie gezüchtet werden soll. Solange das Milchsäureferment in flotter Thätigkeit ist, kommt das Buttersäureferment nicht auf, und solange die Hefe wächst und gärt, ist für das Essigsäureferment kein Platz; aber die lebende und gärende Hefezelle verteidigt sich auch gegen das Eindringen von anderen Hefearten. Die „toten Punkte" sind also diejenigen, in welchen bei der Kunsthefebereitung gewissermafsen Pausen eintreten, und es ist dies die Zeit von der Beendigung der Säuerung bis zum Beginn der Anstellung mit Mutterhefe und die Zeit von der Abnahme der Mutter bis zur Wiederbenutzung derselben zum Anstellen. In beiden Fällen bilden je 10 Stunden den toten Punkt; für den letzten Fall kann man sich durch rechtzeitige Abnahme der Mutterhefe wehren, so dafs sie noch in flotter Thätigkeit ist, ferner durch konz. Einmaischen, so dafs ein hoher Alkoholgehalt in der Mutterhefe enthalten ist u. dgl. Vf. empfiehlt, auf Grund dieser Gesichtspunkte eine Reform der Kunsthefebereitung vorzunehmen. (ZSp. **12**. 277. 2/10. Berlin.) PROSKAUER.

Delbrück, *Wie verschafft man sich die richtige Heferasse?* Die einzelnen Brauereien verwenden thatsächlich rein gezüchtete Hefe, die durch Hefekulturstationen geliefert werden. Auch für die Brennereien kann jetzt aus verschiedenen Anstalten rein gezüchtete Hefe geliefert werden, deren Anwendung indes noch der hohe Preis (50 Mk. pro kg) hinderlich entgegensteht. Hierzu kommt noch, dafs bei dem dermaligen Standpunkte der Wissenschaft den Brennereien noch nicht gesagt werden kann, die und die so und so viel kostende Hefe hat bestimmt die Eigenschaft, eine sehr hoch prozentige Maische zu vergären und einen sehr reinen Spiritus zu liefern. Diese Sachlage darf aber die Praxis nicht abhalten, sich der Frage nach der Verwendung guter Heferassen schon jetzt mit aller Kraft zuzuwenden. Man mufs sich nach Brennereien umthun, welche notorisch einen gut geregelten reinlichen Betrieb haben, und in welchen sehr hohe Ausbeuten vom Maischraum erzielt werden. Von solchen Brennereien mufs man sich Mutterhefen besorgen und diese fortpflanzen, woraus für die Brennereiverwalter eine gute Nebeneinnahme entstehen könnte. (ZSp. **12**. 291. 16/10.) SACHSSE.

Conrad Schmitt, *Neues Verfahren nebst Apparat zur Reinigung und Gewinnung eines hochprozentigen Weingeistes ohne Destillation.* Aus dem Verfahren von TRAUBE-BODLÄNDER zur Reinigung des A. mittels Zusatz von Salzen und Schichtenbildung (**89**. II. 829) und dem von BANG-RUFFIN durch Behandlung mit Kohlenwasserstoffen, dem A. das Fuselöl zu entziehen (vgl. **87**. 374 und 1216; **89**. II. 271. 423. 424), hat sich Vf. ein neues Verfahren kombiniert. Er setzt zu einem 30%ig. A. soviel Pottasche, dafs die Schichtenbildung eben vermieden wird und behandelt die Lsg. dann mit Petroleumäther, durch welchen das Fuselöl dem A. vollständig entzogen werden soll, wenn man auf 300 ccm 30%ig. A., also auf 90 ccm A. 600 ccm Petroleumäther anwendet. Nachdem der Petroleumäther entfernt ist, werden zu dem A. weitere Pottaschenmengen gesetzt, so dafs sich nunmehr eine Schicht mit 94% A. bildet. Dieselbe wird abgehoben, die darin gelösten geringen Mengen von Kaliumcarbonat werden mit H_2SO_4 neutralisiert, und von dem sich ausscheidenden Sulfat soll man durch Dekantieren ohne Destillation einen reinen, 94%ig. A. gewinnen können. Der das Fuselöl enthaltende Petroleumäther wird erst durch k. W. geleitet, an welches er seinen A. abgiebt, sodann durch W. von 50—60°, in dem er das Fuselöl verliert u. schliefslich durch 50—60%ig. A., welcher die aromatischen Stoffe aufnimmt. Die letzteren werden zur Bereitung von Trinkbranntwein verwandt, der PAe. zur Reinigung neuer Mengen von A. (ZSp. **12**. 284.) BODLÄNDER.

Société générale de Maltose in Brüssel, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Malzwürze und fester Diastase, sowie zur Verzuckerung mittels derselben.* Bei der Verzuckerung stärkemehlhaltiger Substanzen wird bekanntlich die Wirkung des Diastasefermentes schon nach kurzer Zeit aufgehoben oder geschwächt durch die ihm

beigemengten schädlichen Milchsäure- und Buttersäurefermente. Um deren Wirkung möglichst aufzuheben, wendet man bei der Verzuckerung die Temperatur von 50 bis 60° an, aufserdem hat man versucht, jene schädlichen Fermente durch Mineralsäuren anzugreifen. Beide Mittel haben keinen durchschlagenden Erfolg. Gelänge es indes, die schädlichen Fermente aus der Diastase zu entfernen, so würde die Verzuckerung der stärkehaltigen Stoffe bedeutend vollständiger sein, und die hohe Temperatur von 50—60° würde keine unvermeidliche Bedingung mehr sein, weil keine schädlichen Fermente weiter zu bekämpfen wären. Zu diesem Zwecke wird nun Fluorwasserstoffsäure angewandt, welche in kleinen Quantitäten die schädlichen Fermente vollständig zerstört, ohne dabei die Diastase irgendwie zu beeinflussen. Das gemahlene, geschrotene oder zerstampfte Malz wird im doppelten oder dreifachen Volum k. W. eingerührt. Auf je 100 l dieser Würze, in welcher sich die Malzteilchen lange Zeit schwimmend erhalten, setzt man 15—20 g gewöhnliche 20%ige Fluorwasserstoffsäure des Handels zu und läfst einige Zeit stehen, worauf die Wirkung der Butter-, resp. Milchsäurefermente vollständig aufgehoben ist. Diese Auszüge lassen sich 8—10 Tage aufbewahren oder werden filtriert und im Vakuum bei einer 60—70° nicht überschreitenden Temperatur zur Trockne gebracht, wodurch die Diastase in fester Form als bräunliches Pulver hinterbleibt, welches ein sehr hohes Verzuckerungsvermögen besitzt. Bei den damit angestellten Vers. hat sich ergeben, dafs zur Verzuckerung die frühere hohe Temperatur gar nicht mehr erforderlich ist, sondern sich zwischen 20—30° günstiger und unter voller Ausnutzung der verzuckernden Kraft vollzieht. Mit der gleich günstigen Wirkung kann man die HF bei der alkoh. Vergärung stärkemehlhaltiger Substanzen, und zwar in der Weise anwenden, dafs man die Hefe vor dem Zusatze zur Maische einige Stunden in Berührung mit der HF läfst. Man nimmt 15—20 g gewöhnliche HF auf je 1 hl flüssige Hefe. Die Anwendung von mit HF behandelter Würze, resp. Diastase und Hefe liefert eine regelmäfsige Ausbeute von 38 l A. pro 100 kg Mais mit 62% Stärkegehalt. Das Verfahren ist durch deutsches Reichspatent vom 18. Dez. 1888 geschützt. (ZSp. **12**. 291—92. 16/10.) SACHSSE.

E. Comboni, *Untersuchungen über Trauben, Moste und Weine aus mit Kupferpräparaten behandelten Weinbergen.* Es ergab sich, dafs das Cu in die Hefe übergeht, dafs daher klare Weine wenig Spuren Cu enthalten und trübe bisweilen mehr. Wenn Cu-Lsgg. angewandt worden waren, so gelangte weniger Cu in den Wein, als nach Gebrauch von „Poltiglia bordolese" (Brei von Bordeaux, d. i. ein Brei von $CuSO_4$ und Ätzkalk mit W.).

Was die Verteilung des Cu in den einzelnen Teilen der Traube anbelangt, so wurde das Metall sowohl im Moste als in den Hülsen, Rappen und Kernen angetroffen. Es ist hier ebenfalls von mit Cu-Präparaten behandelten Weinbergen die Rede. (NRV. **3**. Heft 8. 30/4. Conegliano. R. Scuola di Viticoltura ed Enologia.) BORNTRÄGER.

G. Cuboni, *Spezielle Angaben über die Mittel gegen die Peronospora.* Die einfache Lsg. von 3‰ Kupfersulfat ist zweifelsohne ein wirksames Mittel, obgleich Vf. aus verschiedenen Gründen unter den fl. Mitteln die sogen. „Poltiglia bordolese", bestehend aus 1,25 kg Kupfervitriol, 1 kg Ätzkalk und 100 l W. vorzieht. Die Ggw. der Ca-Salze schadet nicht, sondern im Gegenteil, sie ist nützlich, weil in deren Abwesenheit die Rebblätter durch die 3‰ig. Kupfervitriollsg. verbrannt werden würden. Bei Anwendung der natürlichen Gewässer (Brunnenwasser, Quellwasser etc.) wird ein Teil des Kupfervitriols von 50—150 g pro Hektoliter ausgefällt, so dafs nur 250 bis 150 g übrig bleiben, welche die passende Menge vorstellen. Nur in seltenen Fällen fällt das W. nur 1—2 g Kupfervitriol per Hektoliter aus, und alsdann ist die Gefahr vorhanden, die Rebblätter zu zerstören. Die sich widersprechenden Angaben über die Wirksamkeit der pulverförmigen Mittel hängen nach der Ansicht des Vf's. davon ab, dafs diese wirksam zur Bekämpfung der Peronospora der Trauben, aber nicht der

Blätter sind. Die ausschliefsliche Behandlung mit pulverförmigen Mitteln kann nur dort nützlich sein, wo nicht das Auftreten der Peronospora im Spätsommer zu befürchten ist. An allen anderen Orten müssen nach Anwendung der Pulvermittel im Mai und Juni eine oder mehrere Applikationen der flüssigen Mittel im Juli und August folgen.

Man kann ferner nicht sagen, dafs immer die Anwendung der flüssigen Mittel zu empfehlen sei, da im Frühling die Pulver besser wirken. Aufserdem dienen die pulverförmigen Mittel, welche Schwefel und $CuSO_4$ enthalten, auch zur Bekämpfung des Oïdiums.

Was den Ersatz des $CuSO_4$ durch *Nickelsulfat* anbelangt, so ist die Wirkung des letzteren eine schwächere. (BVit. **4**. 353—54. 10/7. R. Stazione di Patologia vegetale.) BORNTRÄGER.

R. Heise, *Zur Kenntnis des Rotweinfarbstoffes.* Zur Darst. des Weinfarbstoffes wurden die Methoden benutzt, bei welchen diejenigen Bleifällungen verarbeitet wurden. Wurden die Bleifällungen durch H_2S zers., so erhielt man blaue, nur in sauren Fll. lösl. Körper; fand die Zers. des Pb-Niederschlages durch Salzsäure statt, so entstanden rote, alkohollösliche Körper. Die Methoden der direkten Extraktion führten ebenfalls zu verschiedenen, meist gleichzeitig zu mehreren Farbstoffen. Die MULDER'sche Methode zur Darst. des Farbstoffes (Zers. des Pb-Niederschlages durch H_2S und Extraktion des PbS mit Essigsäure und A.) ergab das Resultat, dafs MULDER's Önocyanin kein reiner Weinfarbstoff, sondern eine Farbstoffbleiverb. ist. GLENARD zers. die Fällung des Rotweines mit basischem Bleiacetat durch HCl-haltigen Ä. Hierbei erhält man zwei Farbstoffe, A und B, von denen A in absolutem A. unl., B dagegen l. ist. Das MULDER'sche Önocyanin war in Eisessig teilweise l., es zeigte sich, dafs dem in absolutem A. unl. Farbstoffe A die in Eisessig unl., und dem in A. l. Farbstoffe B die in Eisessig l. Bleiverb. entspricht. Der in den frischen reifen Weinbeerhäuten enthaltene Farbstoff unterscheidet sich nicht von dem aus Rotwein oder Weinbeerauszügen mittels der Bleifällungen dargestellten Farbstoffe B. Die Ggw. von Säuren ist nicht auf die Löslichkeit, sondern auf die Intensität der Farbe von Einfluſs.

Das Önotannin besteht aus drei verschiedenen Substanzen, deren eine in ihrem Verhalten mit der Gallusgerbsäure genau übereinstimmt, dann aus Quercetin, und drittens einem Körper, der mittels der bis jetzt angestellten Rkk. nicht identifiziert werden konnte. Die beiden letzteren Körper kommen gleich der Gerbsäure in wechselnden Mengen in den Trauben vor und scheinen in dunkel gefärbten südlichen Weinen am reichlichsten vorhanden zu sein.

Der Farbstoff A findet sich aufser in den Bleifällungen auch im Weinabsatze. Im Weine selbst kann er nur in sehr geringer Menge vorhanden sein und bildet sich erst beim Behandeln des Weines, resp. der Weinbeerauszüge mit basischem Bleiacetat. Möglicherweise ist A ein Oxydationsprod. von B. Die grofsen Abweichungen, welche die Rkk. der Weine voneinander zeigen, finden ihre Erklärung teils in dem Verhalten des Farbstoffes B., dessen Rkk. durch äufsere Bedingungen stark beeinflufst werden, teils durch die den Weinfarbstoff begleitenden Körper, deren Menge zum gel. Weinfarbstoffe in den jungen Weinen sehr wechselnd ist und relativ zunimmt, je weiter die Abscheidung des Weinfarbstoffes fortschreitet. Schliefslich wird die ERDMANN'sche Rk. (**79**. 38) nach den obigen Ergebnissen besprochen. (AGes. **5**. 618—36. Okt. Berlin. Chem. Labor. des Ges.-Amtes.) PROSKAUER.

Kaemmerer, *Schweflige Säure im Weine.*

Von 38 Weifsweinen	enthielt keiner	SO_2	
Von 26 Rotweinen	„	9 „	und 2 Spuren
Von 16 Südweinen	„	7 „	und 4 „ .

	Der höchste SO_2-Gehalt,	niedrigste,	Mittel
war bei Weifsweinen	0,021	0,0032	0,0093
„ „ Rotweinen	0,0083	0,0012	0,0036
„ „ Südweinen	0,0046	0,0004	0,0017.

(VBayr. **7**; VNa. **4**. 57.) PROSKAUER.

P. Kulisch, *Über die Abnahme der Säure in Äpfelweinen während der Gärung und Lagerung.* Schon seit längerer Zeit hat man bei der Bereitung von Obstweinen, namentlich von Äpfelweinen, die Erfahrung gemacht, dafs ein Teil der im Most vorhandenen Säure während und nach der Gärung verschwindet, so dafs die aus Mosten mit bekanntem Säuregehalte gewonnenen Weine viel milder waren, als man nach der Zus. der ersteren erwarten konnte. Wenn man gärenden Äpfelweinen von Zeit zu Zeit Proben entnimmt und diese auf ihren Säuregehalt untersucht, so ergiebt sich etwa folgendes Bild. Zunächst ist gegenüber dem Most, wie er von der Kelter abläuft, eine geringe Zunahme zu beobachten. Die Ursache ist wohl (ebenso wie bei Traubenweinen) darin zu suchen, dafs selbst bei ganz reiner Gärung aus dem Zucker gewisse Mengen von Säure (Bernsteinsäure) gebildet werden. Auf der erreichten Höhe hält sich die Gesamtsäure der Äpfelweine meist so lange, bis der Zucker vollständig vergoren ist. Während der Nachgärung u. Lagerung der Weine beginnt dann eine Säureabnahme, die selten unter $^1/_3$, häufig die Hälfte der im ursprünglichen Most vorhandenen Gesamtsäure beträgt. Die Säureabnahme tritt früher oder später ein, blieb aber bei keinem einzigen der in dieser Richtung untersuchten Äpfelweine aus. Sie läfst sich weder durch Ausscheidung eines Teils in fester Form (Weinsteinbildung) noch durch Bildung von Äthern erklären, sondern ist wahrscheinlich bedingt durch die Lebensthätigkeit der Hefe u. steht im Zusammenhange mit den in Äpfelweinen sehr gewöhnlich eintretenden Nachgärungen, welche nicht durch die Ggw. unvergorenen Zuckers veranlafst werden, durch welche aber der Extraktgehalt ganz erheblich abnimmt. Es folgt daraus, dafs sie sich auf Kosten von Stoffen vollziehen, welche nicht Zucker sind. Eine Alkoholbildung konnte in solchen Fällen nicht nachgewiesen werden, mit der Extraktabnahme ist aber die besprochene Säureabnahme verbunden.

Für die Praxis der Obstweinbereitung ist diese Säureabnahme von aufserordentlicher Bedeutung, da durch sie der Charakter eines Weines vollständig geändert werden kann. Vf. teilt den Fall eines Weines mit, der vor Eintritt der Nachgärung so sauer und hart war (1% Säure), dafs er geradezu ungenieſsbar schien, nach Eintritt der Säureverminderung dagegen ein mildes, angenehmes Getränk wurde, das zu den Obstweinen bester Qualität gezählt werden konnte. (ChZ. **13**. 1407—9. 26/10.) SACHSSE.

W. Windisch, *Gärversuche.* Vf. hat von den Schülern der Berliner Brauerschule mit verschiedenen rein gezüchteten Hefesorten Gärversuche anstellen lassen und teilt die dabei in Betreff Bruch, Geschmack, Verlauf und Grad der Vergärung etc. erhaltenen Ergebnisse mit. Von allgemeinem Interesse ist, dafs entgegen der allgemein angenommenen Anzahl der Vergärungsgrad nicht unabhängig von der Hefemenge ist, sondern mit Zunahme derselben steigt. (WBr. **6**. 761—66.) BODLÄNDER.

Fr. Pfeifer, *Über das Vorkommen von schwefliger Säure im Biere.* Vf. hat gefunden, dafs ein Zusammenhang zwischen dem SO_2 im Hopfen und jenem im Biere, zu dessen Bereitung geschwefelter Hopfen benutzt wurde, nicht besteht. Es ergaben:

	g. SO_2 im Liter		
	Lagerbier	Abzug	Abzugbier
Tropfsackwürze	Spuren	Spuren	Spuren
Im Durchbruch	0,01112	0,00755	0,00288
Beim Fassen	0,01170	0,00878	0,00371
Nach 1 monatl. Lagern	0,01249	0,00769	—
Beim Ausstofs	—	0,00961	0,00467.

Wird sterilisierte Tropfsackwürze mit Bierhefe im PASTEUR'schen Kölbchen vergären gelassen, so tritt ebenfalls SO_2 auf. Die SO_2 scheint demnach ein Gärungsprodd. zu sein u. tritt auch in gärenden Zuckerlsgg. auf; die Menge nimmt mit dem Fortschreiten der Gärung zu. (ZBr. **12**. 345—48. [Juni.] SIMMERING.) PROSKAUER.

Schulte im Hofe, *Über den Einfluſs der Milchsäure, bez. Schwefelsäure auf den Stickstoffgehalt der Maische.* In einer früheren Abhandlung über die Beurteilung des Roggens in Bezug auf seine Verwendbarkeit für die Preſshefefabrikation hat Vf. das Lösungsverhältnis der N-haltigen Substanzen, der Phosphorsäure und des Kalis besprochen. Wie die Unterss. zeigten, gingen beim Vermaischen bei 50° R. durchschnittlich in Lsg.: N-haltige Substanzen 33,84%, Phosphorsäure 64,68%, Kali 96,34%. Schon damals hat Vf. die Vermutung ausgesprochen, daſs bei nachfolgender Säuerung des Hefeguts und der Maische noch gröſsere Mengen der Phosphorsäure, sowie der N-haltigen Verbb. in Lsg. gehen würden, was sich dann auch namentlich für die N-haltigen bestätigt hat. Bis jetzt waren die Ansichten über den Zweck der Säuerung noch sehr geteilt, indem man denselben bald in der Peptonisierung der Eiweiſsstoffe, bald in anderen Umständen suchte, namentlich auch darin, daſs die gebildete Milchsäure die Entwickelung der Spaltpilze verhindert und hierdurch einen reinen Boden für die ausgesäten Alkoholhefe schafft. Vf. weist dieses Schwanken der Ansicht über den Zweck der Säuerung aus MÄRCKER's Handbuch der Spiritusfabrikation nach.

Die Verss. des Vf.'s ergaben nun folgendes: Sowohl durch Milchsäure als durch Schwefelsäure wird der N-Gehalt der Maische wesentlich beeinfluſst, und zwar wird: 1. Der Gehalt an N-haltigen Verbb. bedeutend vermehrt, beim Roggen jedoch in stärkerem Maſse als beim Malze. 2. Die Menge der koagulierbaren Eiweiſsstoffe wird bedeutend verringert; es findet also eine Peptonisierung der Eiweiſsstoffe statt. 3. Der Gehalt an Peptonen wird in der Roggenmaische mehr als verdoppelt, wohingegen der Peptongehalt in der Malzmaische nicht wesentlich beeinfluſst wird. 4. Der Gehalt an Amiden wird vermehrt, und zwar in der Malzmaische mehr als in der Roggenmaische. Es wirkt demnach sowohl die Milchsäure als auch die Schwefelsäure peptonisierend und lösend auf die unl. Eiweiſsstoffe des Malzes und des Roggens. (ZBr. 1889. 325—29.) SACHSSE.

Heinrich Keller, *Über den Extrakt- und Aschengehalt der reinen Hopfendrüsen.* Die gereinigten Hopfendrüsen enthalten 12,082% in W. l. Extraktivstoff, 1,458% in W. l. Asche, 0,912% in W. unl. Asche, 73,529% in Chlf. l. Extraktstoff, 12,015% Drüsenhülsen (ausschlieſslich der Asche). Die Reinigung erfolgte durch Durchschlagen durch Siebe von gröſserer und geringerer Gröſse als die durchschnittliche der Drüsen und durch Schlemmen, Trocknen und nochmaliges Durchschlagen durch Siebe. Die beim Schlemmen in W. gel. Extraktivstoffe und Aschebestandteile wurden in Betracht gezogen; es ist möglich, daſs von den letzteren ein Teil von den mineralischen Verunreinigungen der Hopfendrüsen stammt. (PZtg. **34**. 532—33.) BODLÄNDER.

L. Just und **H. Heine**, *Mehlige und glasige Gerste.* In den Kreisen der Brauer begegnet man einer allgemeiner Abneigung gegen die Verwendung von glasiger Gerste. Der Grund dazu liegt in der Annahme, daſs man eine Gerste, welche viele glasige Körner enthält, für sehr eiweiſsreich ansieht, während mehlige Körner für N-arm u. stärkereich gelten, daſs man ferner den Glaskörnern eine geringere Keimungsenergie zuschreibt und ihnen endlich die Fähigkeit, sich „aufzulösen" und ein „mürbes" Malz zu liefern, abspricht. Verschiedene Unterss. haben indes bereits gezeigt, daſs ein so einfacher Zusammenhang zwischen dem N-Gehalt einer Gerste und ihrem Mehligkeitsgrade, wie er gewöhnlich angenommen wird, unmöglich stattfinden kann. Der Grund für diese Unsicherheit liegt in der Thatsache, daſs man ganz heterogene Gersten von der verschiedensten Art, Herkunft und Abstammung miteinander in Vergleich zieht, und es wird sich die Sache anders stellen, wenn man die glasigen

und mehligen Körner innerhalb einer und derselben Gerstenprobe miteinander verglichen. Vff. haben diese Unters. vorgenommen, indem sie aus sieben verschiedenen Gerstenproben mittels eines von RIMPAU angegebenen Verfahrens je eine Anzahl von rein mehligen und rein glasigen Körnern auslasen und auf ihr absolutes Gewicht, Volum, D., Wassergehalt, Gehalt an Asche und N, Keimfähigkeit und Keimungsenergie getrennt prüften. Vergleicht man hiernach die absoluten Gewichte miteinander, so findet man, dafs das mittlere Gewicht der glasigen Körner in sämtlichen Sorten geringer ist als das der mehligen. Das D. ist innerhalb derselben Sorte bei den Glaskörnern durchgehends etwas höher als bei den mehligen. Der Wassergehalt der Glas- und Mehlkörner ist bei derselben Sorte nahezu derselbe. Auf 100 Teile Trockensubstanz bezogen, zeigen die glasigen Körner fast durchgehends einen etwas höheren Aschengehalt, wenn auch bei einigen Sorten in unbedeutendem Grade.

Was den N-Gehalt anlangt, so zeigen die Glaskörner durchgehends einen höheren Gehalt an N-Verbb. als die Mehlkörner, aber nur innerhalb derselben Sorte. Vergleicht man dagegen die Sorten verschiedener Art u. Herkunft miteinander, so schwindet jeder Zusammenhang, und irgend welche Beziehungen sind nicht mehr vorhanden. Einfach glasige Gerste kann absolut ärmer sein als eine andere Sorte von fast vollkommen mürber und mehliger Ausbildung.

Die Keimungsenergie der glasigen Körner war mit einigen Ausnahmen zum Teil nicht unbeträchtlich geringer als die der mehligen derselben Sorte. Allein diese Mängel wurden nach einigen Tagen wieder ausgeglichen, und die Glaskörner holten das Versäumte wieder nach, so dafs die Gesamtkeimfähigkeit der letzteren die der Mehlkörner mindestens erreichte, in einigen Fällen sogar etwas übertraf. Aufserdem zeigten die nicht gekeimten Mehlkörner Schimmelbildung, die den ungekeimten Glaskörnern fehlte. (LVSt. **36**. 269—85. 5/9.) SACHSSE.

G. Gastine, *Alkoholische Gärung des Honigs und Darstellung des Meths.* Die Honiglsgg. unterliegen auch unter sonst günstigen Bedingungen nur schwer der alkoh. Gärung, wofür die Ursache vielleicht in der Zus. des Honigs liegt, der aufser den bekannten Zuckerarten u. geringen Mengen anderer organischer Stoffe nur sehr geringe Mengen von N-haltigen Substanzen und Aschenbestandteilen enthält. Vf. hat daher versucht, aus Ammoniaksalzen, Phosphaten, Sulfaten etc. bestehende Nährstoffgemische herzustellen, und es sind diese Verss. in der That von Erfolg begleitet gewesen. Die mit den Salzlsgg. in verschiedenen Verhältnissen versetzten Honiglsgg. wurden durch Kochen sterilisiert und dann etwas Weinhefe zugesetzt.

Das Salzgemenge, bei welchem Vf. schliefslich stehen blieb, bewirkt bei einer Temperatur von 22—25° eine vollständige Vergärung von Honiglsgg., welche pro Liter 250—300 g dieser Substanz enthalten. Es hat folgende Zus.:

Zweibasisches Ammoniumphosphat	100
Neutrales Ammoniumtartrat	350
Kaliumditartrat	600
Magnesia	20
Calciumsulfat	50
Kochsalz	3
Schwefel	1
Weinsäure	250
	1374

Vf. hat dieses Gemenge in Dosen von 5—7 g pro Liter angewandt, ohne Unterschiede in der Ausbeute an A. zu beobachten. Honiglsgg., welche pro Liter 230 g Honig enthielten, vergärten innerhalb 12 Tagen fast vollständig, wenigstens fast ebenso vollständig wie Traubenmost. Es folgt somit aus diesen Verss., dafs das

Mifslingen der Honiggärung auf den Mangel an Nährstoffen für die Fermente in dem Honig beruht. (Cr. **109**. 479—82. [16/9.*].) SACHSSE.

Oscar Meesters *Bleichen der Jute.* Um Jute schön weifs zu bleichen, ist in erster Linie darauf zu achten, wie Vf. in der Färberei-Musterzeitung bemerkt, dafs dieselbe von etwa anhaftender Rinde möglichst frei ist, dafs dieselbe sehr viel eines farbigen Gerbstoffes besitzt, der die Faser beim Kochen echt gelbbraun anfärbt, was die Bleiche sehr erschwert. Ist die Faser ziemlich frei von dieser Rinde, so ist nach folgender Methode ein sehr schönes reines Weifs auf einfachste Art zu erzielen. In ein Kochfafs werden ca. 1500 l k. W. eingelassen, in welches man 10 kg kalzinierte Soda, welche vorher gelöst worden, giefst und gut untereinander rührt; darin werden 100 kg Jutefaser eingeweicht und langsam zum Kochen gebracht, man läfst mindestens drei Stunden lang gut kochen, dann wird die braune Lauge abgelassen, die Jute herausgenommen und in k. W. gespült. Nachdem die Jute gut entwässert (abgelaufen) ist, wird sie in ein 3° B. starkes kaltes Chlorkalkbad gelegt und 10—12 Stdn. darin liegen gelassen. Wollte man die Jute vor dem Chloren, wie dies bei der Baumwolle üblich, absäuern, so würde man wohl eine schnellere, aber auch eine sehr unegale, fast unbrauchbare Bleiche erzielen, da dann das Chlor sofort auf die zunächst freiliegende Faser wirkt und nicht Zeit genug hat, sich auch in weniger lose liegenden Fädchen gleichmäfsig zu verteilen.

Ohne vorheriges Absäuren erreicht man daher zwar eine langsamere, aber auch um so schönere, gleichmäfsigere Bleiche. Nachdem die Jute aus dem Chlorbade gehoben und gut abgelaufen ist (das Chlorbad wird immer wieder mit neuem Zusatze von aufgelöstem Chlorkalke zum weiteren Bleichen benutzt), wird dieselbe in ein 50° R. warmes Wasserbad gelegt, warauf in k. W. gut gespült wird. Nun folgt das Absäuren in einem stark sauren Schwefelsäurebade, man beläfst das Material eine bis zwei Stunden darin und spült dann gut. Selbstverständlich erhält man durch Wiederholung der Prozeduren noch ein schöneres Weifs. Wenn man die Jute sehr weich haben will, so kann man sie durch ein Bad von Marseiller Seife nehmen, mufs sich aber hüten, das Bad höchstens 40° R. zu machen, da der noch etwa im Inneren der Faser vorhandene Gerbstoff das Weifs in Gelb verwandeln würde. (PNo.; BIGw. **21**. 534.) ARENDT.

Elastischer, *nicht abblätternder Kopallack.* Man löst 8 g Campher in 36 g Schwefeläther auf, giefst diese Lsg. zu 32 g reinem, wasserhellem, fein pulverisiertem Kopal und verkorkt das Ganze sorgfältig in einer Flasche. Dieses Gemisch mufs dann bis nach erfolgter teilweiser Auflösung und Anschwellung des Kopals öfter durchgeschüttelt werden. Sodann setzt man noch 32 g A. von 0,96 spez. Gew. und 2 g rektifiziertes Terpentinöl hinzu u. schüttelt alles nochmals gehörig um. Überläfst man den so bereiteten Firnis mehrere Tage der Ruhe, so zeigen sich zwei Schichten in der Flasche, von denen die untere mehr kopalhaltig, die obenstehende Schicht aber der wasserhelle, ganz vorzügliche Firnis ist. Die untere Schicht Firnis, welche noch viel Kopal in Gallertform enthält, kann man, wenn die darüber stehende wasserhelle Schicht verbraucht ist, nochmals mit Schwefeläther und Campher behandeln und durch Zusatz von A. beliebig verdünnen. Ein Zusatz von etwas venetianischem Terpentin macht diesen Firnis weniger schnell austrocknend. (Techn.; BIGw. **21**. 494.) AR.

Thomas Bolas, *Der Eikonogenentwickler.* Unter dem Namen Eikonogen empfiehlt ANDRESEN in Berlin die von ihm dargestellte Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure, $C_{10}H_5.SO_3Na.OH.NH_2$. Der neue Entwickler vereinigt die Vorzüge der Pyrogallussäure und des Hydrochinons, da er die Finger nicht befleckt und schnell wirkt, ohne dafs so viel Alkali nötig wäre, dafs man Gefahr läuft, das Negativ zu verderben. Man stellt sich nach E. VOGEL zwei Lsgg. her, die eine aus 20 g Natriumsulfit, 5 g Eikonogen, 500 ccm W., die andere aus 60—70 g Natriumcarbonat

und 500 ccm W. Zum Gebrauche mischt man gleiche Teile beider Lsgg. Die Mischung hält sich einige Tage und kann wiederholt gebraucht werden. (Photogr. Rev.; Phot. **30.** 247—49.) BODLÄNDER.

Rudolf Hefelmann u. **Arwed Jähn**, *Die Steinkohlen von Natal.* Die aus Mariahill in Natal eingelieferten Kohlen enthielten:

	D	H_2O	Asche	S	N	C	H	O	Coks
Heet Dundee . . .	1,4017	1,95	7,32	4,02	0,80	72,99	5,25	11,69	77,54
Smith Dundee II .	1,3595	1,66	10,03	2,28	1,01	75,32	4,73	7,25	78,52
Smith Dundee I .	1,3369	1,92	7,35	2,80	1,78	76,65	4,68	7,62	74,66
Meran-Comp. VIII .	1,3347	1,64	11,22	1,29	0,94	75,37	4,43	5,90	84,30
Meran-Comp. VI .	1,3673	1,88	12,42	1,71	0,53	75,07	4,29	6,08	82,19
Ramsey	1,4655	1,17	14,18	0,42	1,58	74,18	3,94	4,95	84,03
Elands-Saagte . .	1,3035	1,18	6,98	3,39	1,03	79,30	4,58	6,93	79,62

In 100 Tln. aschefreier Kohle sind enthalten:

	Cokes	C	H	O	Dispon. H
Heet Dundee	70,22	81,16	5,84	13,00	4,21
Smith Dundee II	68,49	86,28	5,42	8,30	4,38
Smith Dundee I	67,31	86,07	5,26	8,57	3,19
Meran-Comp. VIII	73,08	86,06	4,99	9,95	3,75
Meran-Comp. VI	69,77	87,86	5,02	7,52	4,13
Ramsey	69,85	89,30	4,74	5,96	4,06
Elands-Saagte	72,67	87,32	5,04	7,64	4,09

Bei der Analyse einer sehr grofsen Anzahl guter englischer u. deutscher Gaskohlen hat sich folgendes Verhältnis zwischen den Bestandteilen der aschefreien Kohle herausgestellt: C 80—85%, H 5,8—5%, O 14,2—10%, Cokes aschefrei 60—70%, O : H = 3 : 2. Am meisten entspricht diesen normalen Verhältnissen die Marke Heet Dundee, am nächsten kommt dieser echten Gaskohle die Marke Meran-Comp. VIII, während die übrigen fünf Marken nur als Schmiedekohlen vorteilhaft verwendet werden dürften. Ziemlich hoch stellt sich der S-Gehalt bei einzelnen Kohlen, ohne dafs jedoch der letztere an das bei Steinkohlen beobachtete Maximum von 6,5% heranreichte. (ChZ. **13.** 1190. 11/9.) SACHSSE.

C. Engler u. **Lisenko**, *Die Naphtaindustrie in Baku.* Von Werken, welche die Umwandlung der Rohnaphta in die zu Beleuchtungs- und Schmierzwecken dienenden Öle vornehmen, zählte man in der Umgebung der Stadt Baku gegen Ende 1885 bereits schon 136. Die Anlage der Gebrüder NOBEL war davon die bedeutendste, deren Produktion an Kerosin im Jahre gegenwärtig 2½ Millionen Hektoliter beträgt. Das in der Umgegend von Baku auftretende Rohnaphta zeigt nicht immer den gleichen Charakter und besitzt im Momente des Austretens ein zwischen 0,85—0,886 schwankendes D., dagegen bei seiner Ankunft in den Fabriken 0,865—0,87, was von einer Mischung, die sich während des Transportes vollzieht, herrührt. Das kaukasische Naphta enthält viel weniger flüchtiges und leuchtendes Öl, dagegen mehr Rückstände, als das Öl von Pensylvanien. Die Verhältnisse sind:

	Pensylvanien	Kaukasus
Flüchtige Öle	10—20%	5—10%
Petroleum oder Kerosin .	60—75 „	27—40 „
Schwere Öle	60—75 „	5—13 „
Rückstände	5—10 „	36—60 „.

Die Rückstände der kaukasischen Fabriken sind vorteilhafter für die Darst. von Schmierölen. Im weiteren Teile der Arbeit beschreiben Vff. die zur Destillation erforderlichen technischen Einrichtungen. Alle aus der Destillation der Naphta entstehenden Prodd., wie Rohbenzin, Kerosin, die schweren und Schmieröle werden durch Schütteln mit Schwefelsäure und alsdann durch Waschen mit kaustischer Soda gereinigt. Erstere färbt sich schwarz und zers. sich zum Teil unter Freiwerden von H_2S. Das Naphtaöl, das über der Säure schwimmt, nimmt eine braune Farbe an und entwickelt einen starken Veilchengeruch; indem man es abklären läfst und mit einer Lsg. von kaustischer Soda schüttelt, hellt es sich auf und nimmt eine glänzend gelbe Färbung an. Bei einer Jahresproduktion von 500 Millionen kg Kerosin in Baku und bei Anwendung von 1% Schwefelsäure und 0,3% kaustischer Soda ergaben sich 50 Millionen Kilogramm Schwefelsäure — u. zwei Millionen kg Sodarückstände, die von der Fabrik weggeführt und in vorher gemachte Gruben eingebracht werden, um wenigstens teilweise wieder regeneriert zu werden. (BJGw. **21**. 490—92. 501—5. 10/8.)

SACHSSE.

J. A. Le Bel. *Über die Konstitution der gesättigten natürlichen Petrole.* Vf. hat vor einer Reihe von Jahren (1872) die pyrogenen Prodd. der Destillation von Petrolen von Pechelbronn im Elsafs untersucht und dabei die Existenz von zwei Amylenen darunter nachgewiesen, von denen das eine zur normalen Reihe gehört, das andere eine Seitenkette enthält. Es schien also wahrscheinlich, dafs beide Reihen in dem Petroleum vorkämen. Neuere Unterss. haben aber gezeigt, mit welcher Leichtigkeit pyrogene Rkk. ein Isomeres in ein anderes umwandeln, und man konnte demnach annehmen, dafs das Petroleum nur eine Reihe von Kohlenwasserstoffen enthielte. Die erneute Unters. hat indes doch die Existenz von zwei Reihen im Petroleum gezeigt, was für die Frage nach der Entstehung wichtig ist. Wenn in der That das Petroleum, wie deutsche und österreichische Geologen annehmen, das Prod. einer Fermentationserscheinung ist, so müfsten seine Kohlenwasserstoffe entweder normal oder anormal sein, denn unter den bekannten Fermentationsprodd. enthält keins beide Reihen auf einmal (vgl. ENGLER **89**. I. 464). (BPar. [3.] **2**. 305—7. 20/9.) SACHSSE.

W. W. Staveley, *Paraffine in Kohlenteerölen.* Es treten häufig, noch nachdem die Destillation von Kohlenteer beendet ist und keine schweren Anthracenöle mehr übergehen, wss. Fll. und Öle, die leichter sind als W., aus der Kühlschlange aus. Die wss. Fl. enthält reichlich Rhodanverbb., die Unters. des leichten Öles zeigte in einem Falle K. 50—81° und D. 0,802—0,846, in einem zweiten nach Entfernung des CS_2 K. 60—87°, D. 0,717—0,723. Es entstehen diese Öle wahrscheinlich infolge von Dissociation der übergehenden Dämpfe. (ChZ. **13**. 1108.) BODLÄNDER.

B. Platz, *Flugstaub aus den Koksöfen.* In den Flammröhren und Zugkanälen der mit Koksöfengasen geheizten Dampfkessel setzt sich häufig ein Flugstaub an, der an den kälteren Stellen von dichter Beschaffenheit und weifser Farbe ist, dort aber, wo die Gase noch die volle Hitze besitzen, eine äufserst lockere, gelb gefärbte M. bildet. Der weifse Flugstaub enthält 63,01 $ZnSO_4$, 11,23 $PbSO_4$, 4,82 K_2SO_4, 5,54 Na_2SO_4, 12,22 $Fe_2(SO_4)_3$, 1,62% unl. Rückstand; die Zus. des gelben Flugstaubes ist 58,43 ZnO, 4,24 $PbSO_4$, 1,12 CaO, 0,75 MgO, 8,40 Al_2O_3, 5,49 Fe_2O_3, 17,78% SiO_2. Zink, Blei und Schwefel stammen aus den westphälischen Kohlen, in denen sie als Bleiglanz, Zinkblende und Pyrit enthalten sind und beim Vergasen verflüchtigt werden, das Eisen rührt von den Kesselwandungen her; die übrigen Bestandteile entstammen der Asche. Dieselbe ist dem gelben Flugstaube nicht mechanisch beigemengt, sondern mit ihm durch Sinterung chemisch verbunden. In den heifsen Feuergasen bestehen ZnO, PbO und SO_3 unverbunden neben einander, und die Oxyde setzen sich aus ihnen als schweres, gelbes Pulver ab; an den kälteren Stellen verbindet sich SO_3 mit den Oxyden, und die Sulfate bilden den weifsen Flugstaub. (St. **9**. 755—56.) BODLÄNDER.

H. Köhler, *Untersuchung einiger Destillationsprodukte des Steinkohlenteers.* Veranlafst durch die Beobachtungen von STAVELEY (**89**. II. 959) hat auch Vf. die Prodd. untersucht, welche sich beim Absaugen der schädlich wirkenden Dämpfe während der Destillation und beim Abkühlen der Blase nach der Destillation kondensieren. Die Destillation wird so geleitet, dafs bei Eintritt der Kreosotölbildung die Blase evakuiert wird; aus den evakuierten, leichter sd. Dämpfen kondensiert sich eine Fl., die sich bald in eine wss. und eine ölige Schicht teilt. Die erstere hat die Zus. des Gaswassers, aus der anderen, von D. 1,015, scheiden sich etwa 20% Naphtalin aus, und von dem flüssig bleibenden Anteil gingen 4% von 92—100°, 20% zwischen 175—180°, 30% von 180—185° über; der Rückstand bestand aus Naphtalin. Der Vorlauf der Destillation enthielt 24,5% Basen von K. 90—100° und aufserdem Bzl.; Fettkohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden. Die beiden höher sd. Fraktionen enthielten 32% Phenole, sonst nur aromatische KW-stoffe. Carbazole und Akridine waren nicht zugegen. Die sich bei Abkühlung der Blase sammelnde Fl. enthielt wenig W.; das Öl von D. 1,0105 lieferte 4% Destillat von K. 95—120°, 33% von K. 175—180°; der Rückstand glich vollständig dem rohen Anthracenöl. Leichte Paraffine waren auch in diesen Substanzen nicht zugegen, scheinen also aus den deutschen Teeren nicht zu entstehen. Jedenfalls findet auch bei ihnen Spaltung höher sd. Körper unter Bildung von W. und leichter sd. KW-stoffen statt. (**D. 274**. 79—82. Schkeuditz.) BODLÄNDER.

E. Braive, *Versuche mit den neuesten Explosivstoffen, besonders Grisoutit (Wetterdynamit), in Gegenwart von Kohlenstaub und Grubengas.* Das von E. MÜLLER in Köln erfundene Grisoutit besteht aus einem Gemenge von Nitroglycerin mit wasserhaltigen Salzen, die wie $MgSO_4 + 7H_2O$ ihr Krystallwasser bei geringer Temperaturerhöhung leicht abgeben. Das bei der Explosion in Dampf verwandelte W. bindet dadurch eine bedeutende Wärmemenge und kühlt die h. Explosionsgase ab. Nimmt man eine geeignete Menge Salz, so kann die Temperatur der Verbrennungsgase so heruntergedrückt werden, dafs sie unterhalb des Entflammungspunktes des Grubengases bleibt. In der Dynamitfabrik von SCHLEHBACH bei Köln wurden Verss. mit Kieselguhr, Sprenggelatine und Grisoutit in der Weise angestellt, dafs Explosionen in einem Cylinder von 1,5 m Höhe und 1,2 m Durchmesser bewirkt wurden, der mit Gemengen von Leuchtgas und Luft bei Temperaturen bis 27° gefüllt war, und in dem sich auch Kohlenstaub aus verschiedenen als besonders gefährlich bekannten Gruben befand. Während bei Anwendung von Grisoutit selbst in Gemengen mit 16% Gas und bei den höchsten Temperaturen weder eine Flammenerscheinung, noch eine Explosion des Gases stattfand, traten bei Kieselguhrdynamit schon bei niederen Temperaturen und bei einem Gasgehalt von nur 8% Explosionen von ungeheurer Heftigkeit mit meterhohen Flammensäulen auf. Derselbe Erfinder hat auch eine auf dem Prinzip der DAVY'schen Lampe beruhende gefahrlose Zündschnur hergestellt, in der die Pulverseele in einer Umhüllung von feinem Eisendrahtgeflecht abbrennt, ohne dafs die Flamme durch das Drahtgeflecht hindurchtritt. Zur Entzündung der Zündschnur dient ein eigenartig konstruierter Zündapparat, wodurch das Funkensprühen beim Entzünden in Wegfall kommt. (RUn. 1888; Ö. **37**. 387—89.) BODL.

Cayoto, ein neues Tannin. Die neue Gerbstoffrinde, welche aus Südmexiko stammt, scheint die Rinde einer Malpighia oder Byrnosima zu sein. EBERTZ fand 22—30% u. MÜNTZ in W. l. 20,3% Tannin u. harziges Tannin 3,2%, Sa. Extraktionsbestandteile 27,5%. Nach VILLOU ist im Cayoto enthalten: l. Tannin 22,8%, unl. Tannin 2.4%, Extrakt 30,2%. Das Molekulargewicht des Cayototannins ist ähnlich demjenigen des Gerbstoffes der Eichenrinde. (Centralbl. Textil. 1889. 318; VNa. **4**. 100.) PROSKAUER.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 23. 7. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Hautefeuille und **J. Margottet**, *Gleichzeitige Synthese von Wasser und Chlorwasserstoff.* Die Unters. behandelt die Zus. der Gasgemenge, welche bei der Synthese von W. in Ggw. von Cl oder bei der Synthese von Chlorwasserstoff bei Ggw. von O entstehen. Ist p das Gewicht des Wasserstoffs vor der Explosion, p' das Gewicht des H, welcher sich mit dem Cl verbunden hat, so ist $p-p'$ das Gewicht des in W. verwandelten H und $\frac{p-p'}{p'}$ das Verhältnis beider. Beträgt das Volum des Cl mehr als die Hälfte des H in dem elektrolytisch entwickelten Knallgas, so ist dieses Verhältnis viel kleiner als die Einheit und nimmt rasch in dem Maſse ab, wie sich das Cl in dem Gemenge vermehrt. Beträgt das Volum des Cl das doppelte des H, so ist eine Bildung von W. durch den elektrischen Funken nicht mehr wahrnehmbar, und man findet, daſs das Volum des ungebunden gebliebenen Chlors genau die Hälfte von dem ursprünglich in das Eudiometer eingeführten Volum ausmacht. Jede Änderung zwischen dem Chlor u. dem Knallgas ändert den Wert von $\frac{p-p'}{p'}$, u. man kann alle möglichen Zahlen zwischen 1 und 0 erhalten, wenn man in dem Anfangsgemenge das Verhältnis zwischen Cl und H von $^1/_2$ auf 2 wachsen läſst. Man kann somit auf Gasgemenge mit Cl das von BUNSEN nach seinen Verss. bei einem Gemenge von CO mit einem KW-stoff u. O gültige Gesetz nicht ausdehnen, denn das Verhältnis zwischen der entstandenen HCl und dem W. ändert sich nicht plötzlich mit dem vermehrten Zusatz von Cl zum Knallgase. Während diese Verss. sich auf Gasgemenge beziehen, in welchen H und O immer in dem Verhältnisse vorhanden waren, wie sie W. bilden, wurde in einer zweiten Reihe H und Cl in dem Verhältnis gemischt, wie sie HCl bilden, wozu wechselnde Mengen von O kamen. Das Verhältnis $\frac{p-p'}{p'}$ nach der Explosion ist immer kleiner als die Einheit, schwankt aber in sehr engen Grenzen, wenn das Verhältnis von O zu H zwischen $^1/_2$ Vol. bis 3 Vol. O zu 1 Vol. H liegt. Ist das Volum des Cl dasselbe wie das des H im Knallgas, so kann der nach der Explosion eingetretene Zustand durch die Gleichung: $5Cl + 5H + 5O = 4HCl + HO + Cl + 4O$ gegeben werden. Ist das Volum des Cl das doppelte des H im Knallgas, so entspricht $2Cl + H + O = HCl + Cl + O$ dem eingetretenen Gleichgewichte. (Cr. **109**. 641—43. [21/10.*].) SACHSSE.

H. Le Chatelier, *Gleichgewicht bei der Teilung von Wasserstoff zwischen Chlor und Sauerstoff.* Die Verss. von HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (s. o.) sind als Kontrolle für die allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichts interessant, aus welchen sich a priori die Teilungskoeffizienten berechnen lassen. Vf. hat diese Unters. schon seit längerer Zeit mit Bezug auf den DEACON'schen Prozeſs der Chlorfabrikation begonnen. Die Gleichgewichtsformel, welche sich auf Gemenge von O, Cl, H_2O und HCl bezieht, ist:

$$\log \text{nat.} \frac{p(O_4) \times p'^4(HCl)}{p''^2(Cl_2) \times p'''^2(H_2O_2)} + 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{Const.}$$

L ist die Reaktionswärme von 1 Mol. O auf 4 Mol. HCl, sein Wert, bei gewöhnlicher Temperatur gleich 28, schwankt bis zu 1000° nur wenig. Die Konstante verlangt

zur Berechnung die Kenntnis eines im Gleichgewicht befindlichen Gemenges. Die Zus. desjenigen, welches normal aus dem DEACON'schen Apparat austritt, führt zur Zahl 15.

Behufs Anwendung mufs diese Formel umgewandelt werden, indem man den Druck als Funktion der Anzahl Moleküle jedes Körpers ausdrückt. Nennt man P den Druck des Gemenges in Atmosphären, u. bezeichnet man die Anzahl der Moleküle:

von	H_2	O_4	Cl_2	H_2O_2	HCl	N_2
mit	1	n	n'	x	2(1—x)	A,

so wird die Formel.

$$\log \text{nat. } P + \log \text{nat. } \frac{16(2n-x)(1-x)^4}{(2n+2n'+2A+2-x)(n'-1+x)^2x^2} + \frac{1400}{T} = 15.$$

Das Verhältnis des gebildeten W. mufs abnehmen in dem Mafse, wie die Temperatur wächst. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dagegen die Oxydation der HCl vollständig. Die Formel läfst ferner eine schwache Verminderung des W. voraussehen, wenn der Druck sich vermindert. Die Verss. von HAUTEFEUILLE und MARGOTTET zeigen im Gegenteil, dafs der Einfluſs des Druckes Null ist. Es beweist dies, dafs das Chlormolekül unter den obwaltenden Umständen zum Teil gespalten worden ist. Wäre es vollständig gespalten, so würde im Gegenteil die Verminderung des Druckes die Menge des gebildeten W. vermehren. Die Verss., welche zur Verifizierung der obigen Formel angestellt wurden, haben eine ganz zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Theorie ergeben.

Die Verteilung des O zwischen CO und H hängt von ähnlichen Gesetzen ab:

$$\log \text{nat. } \frac{p(C_2O_2)}{p''(H_2)} \times \frac{p'(H_2O_2)}{p''(C_2O_4)} + 500 \int \frac{LdT}{T} = \text{konst.},$$

oder wenn man die Schwankung von L mit der Temperatur vernachlässigt und die Anzahl der Moleküle von CO_2, H_2, H_2O_2, C_2O_4 in einem Gemenge, welches $^1/_2$ Mol. disponiblen O enthält, mit n, n', x und 1—x bezeichnet:

$$\log \text{nat. } \frac{(n-1+x)x}{(n'-x)(1-x)} + \frac{5000}{T} = \text{konst.}$$

Man sieht, dafs in diesem Falle der Gleichgewichtszustand streng von dem Drucke unabhängig ist. (Cr. **109**. 664—67. [28/10.*].) SACHSSE.

Nomenklatur. Über diesen Gegenstand sind auf dem Congrès international de Chimie in Paris Verhandlungen gepflogen worden, worüber die Chemikerzeitung folgenden Bericht bringt.

Der Vorsitzende (C. FRIEDEL) teilt mit, dafs die Sektion für Nomenklatur während ihrer besonderen Sitzungen die Herren FRANCHIMONT-Leyden, CALDERON-Madrid, GRÄBE-Genf, ISTRATI-Bukarest, DA LUZ-Rio de Janeiro, ALEXEJEW-Kiew u. NÖLTING-Mühlhausen als Vizepräsidenten gewählt hatte. Er unterbreitet sodann dem Kongrefs die Resultate der Arbeiten der Sektion.

a. Nomenklatur nicht gesättigter Derivate in der Fettreihe. Die Sektion bringt auf GRÄBE's Veranlassung folgende Bestimmung in Vorschlag: Man bezeichnet bei den disubstituierten Derivaten die beiden durch mehrfache Bindungen verbundenen Kohlenstoffatome durch die Buchstaben a u. b. Bei den trisubstituierten Derivaten kann man von dieser Bezeichnung unter der Bedingung absehen, dafs man zuerst die beiden an einem und demselben Kohlenstoffatome gebundenen Radikale nennt. — Der Kongrefs schliefst sich einstimmig dieser Resolution an. FRANCHIMONT bemerkt, dafs die gleiche Regel für die Nomenklatur der disubstituierten Harnstoffe anwendbar ist, was der Kongrefs gleichfalls adoptiert.

b. Nomenklatur der Aldehyde. Die Sektion äufsert auf GRIMAUX' Vorschlag den Wunsch, dafs man in Zukunft den Aldehyden den Namen der entsprechenden Alkohole u. nicht den der Säuren giebt. — Der Kongrefs stimmt zu.

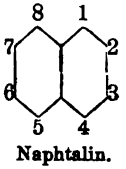
c. Nomenklatur der Acetone. Der Kongrefs nimmt auf Veranlassung FRIEDEL'S einstimmig folgende Resulution an: In Zukunft ist bei der Benennung der Acetone das Wort „Carbonyl", welches zu Zweideutigkeiten führen kann, durch das Wort „cétone" zu ersetzen. Dasselbe wird bislang noch nicht gebraucht u. entspricht dem in der deutschen Litteratur angewendeten Worte „Keton".

d. Benennung der Gruppe CN. Die Sektion schlägt auf Veranlassung GRÄBE's vor, der Gruppe CN die Benennung „cyanogène" zu belassen, wenn sie für ein Atom Wasserstoff substituiert ist. — Der Kongrefs erklärt sich einverstanden.

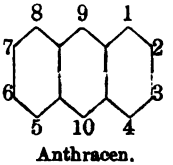
e. Festsetzung des Gebrauches der Endung „ol". Auf GRIMAUX' Veranlassung schlägt die Sektion vor, die Endsilbe „ol" aus der Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe vollständig auszumerzen und sie ausschliefslich für die Alkohole u. Phenole zu verwenden. Für die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe ist die Endsilbe „ène" einzuführen; es ist wünschenswert, dieselbe nach u. nach für die Endsilbe „ine", welche für einige dieser Körper gebraucht wird, zu substituieren. — Der Kongrefs ist einstimmig derselben Ansicht.

f. Feststellung des Gebrauches der Vorsilben „bi" und „di". Auf Vorschlag der Sektion beschliefst der Kongrefs, dafs bei der Nomenklatur der durch Verdoppelung von Radikalen gebildeten Körper die Vorsilbe „bi" statt „di" anzuwenden ist. Die Vorsilbe „di" ist zu benutzen, um doppelte Substitutionen auszudrücken. Es ist wünschenswert, dafs für bereits bekannte Körper, wie Diphenyl, Dipropargyl etc. das „di" durch „bi" ersetzt wird.

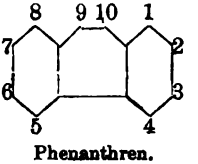
g. Nomenklatur zusammengesetzter Kerne. Die Sektion schlägt vor, die Endpunkte der nicht stickstoffhaltigen zusammengesetzten Kerne nach folgenden Schematas zu bezeichnen:



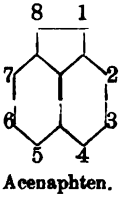
Naphtalin.



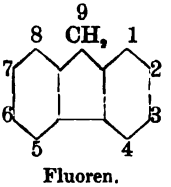
Anthracen.



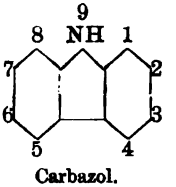
Phenanthren.



Acenaphten.

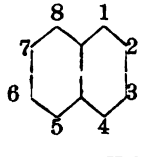


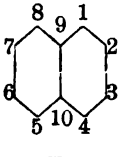
Fluoren.



Carbazol.

Der Kongrefs adoptiert diese Bezeichnung der Endpunkte u. fügt auf Wunsch BÉHAL's hinzu, dafs man für Naphtalin, je nach den einzelnen Fällen, eins der beiden nebenstehenden Schemata:

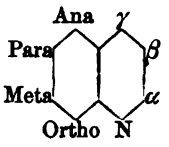




anwenden möge.

h. Nomenklatur der stickstoffhaltigen Kerne. Auf Veranlassung BOUVEAULT's schlägt die Sektion vor, die Anwendung der Zahlen u. der Vorsilben „ortho"; „meta" u. „para" auf Kohlenwasserstoffe u. Kohlenwasserstoffkerne zu beschränken, dagegen bei den stickstoffhaltigen

Kernen die Benennung durch griechische Buchstaben auszudrücken. Für das Chinolin könnte also die schon sehr allgemein angewandte Nomenklatur LELLMANN's benutzt werden:



Dieser Vorschlag ruft eine lebhafte Diskussion hervor, an welcher sich die Herren BÉHAL, BOUVEAULT, GRÄBE, GRIMAUX, FAUCONNIER, NÖLTING, COMBES u. ADAM beteiligen. Der Kongreſs erklärt schlieſslich die Frage für noch nicht spruchreif und beschlieſst Überweisung derselben an eine Kommission. Die übrigen auf der Tagesordnung stehenden Fragen — Nomenklatur der gemischten Funktionen in der Fettreihe, Nomenklatur der polysubstituierten Benzolderivate, Nomenklatur der Kerne, welche mehrere andere Atome als Kohlenstoff enthalten — haben von der Sektion nicht erledigt werden können. Der Kongreſs beschlieſst die Überweisung dieser Fragen an eine permanente internationale Kommission, welche die Aufgabe hat, dieselben zu studieren u. ihre Diskussion in den ausländischen gelehrten Gesellschaften, sowie in später stattfindenden Kongressen zu veranlassen. Die Kommission wird gebildet aus den Herren GRÄBE, BEILSTEIN, ALEXEJEW, BAEYER, FRANCHIMONT, ARMSTRONG, CLEVE, PATERNÒ, CALDERON, IRA REMSEN, BONKOWSKI-BEY, ISTRATI, LIEBEN, NÖLTING, MOURGUES als ausländische Mitglieder, BERTHELOT, FRIEDEL, GRIMAUX, JUNGFLEISCH, GAUTIER, BÉHAL, FAUCONNIER, COMBES u. BOUVEAULT als französische Mitglieder. (ChZ. **13**. 1393.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

Boutzoureano, *Untersuchungen über die Selenite.* Vf. hat eine ganze Reihe dieser Verbb. dargestellt und beschreibt dieselben nach ihren Eigenschaften. Die Darstellungsmethoden waren die gewöhnlichen: Doppelte Zers. eines Metallsalzes mit einem alkal. Selenit, Auflösen eines Metallcarbonats in seleniger Säure. In manchen Fällen führte auch das Erhitzen der Prodd. mit Wasser oder mit seleniger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 150—270° zu neuen Verbb. Eine Anzahl Selenite sind in Ammoniak l., verdampft man diese Lsgg., so erhält man zum Teil schön krystallisierte ammoniakalische Selenite. Die vom Vf. erhaltenen und beschriebenen Verbb. sind die folgenden:

Zweiwertige Metalle.

Basische Selenite:	$2CuO.SeO_2$,	Klinorhombisch.
Neutrale Selenite:	$MgO.SeO_2 + 6H_2O$,	Cubisch.
„ „	$MgO.SeO_2 + 2H_2O$,	Klinorhombisch.
„ „	$ZnO.SeO_2$,	Orthorhombisch.
„ „	$CdO.SeO_2$,	desgl.
„ „	$3(CuO.SeO_2) + H_2O$,	Klinorhombisch.
„ „	$3CoO.SeO_2) + H_2O$,	desgl.
„ „	$2(NiO.SeO_2) + H_2O$,	Orthorhombisch.
Saure Selenite:	$MgO.2SeO_2$,	Rhomboëdrisch.
„ „	$ZnO.2SeO_2 + 3H_2O$,	Klinorhombisch.
„ „	$2CdO.3SeO_2 + H_2O$,	desgl.
„ „	$CdO.2SeO_2$,	Orthorhombisch.
„ „	$CuO.2SeO_2 + H_2O$,	Klinorhombisch.
„ „	$CuO.2SeO_2 + 2H_2O$,	desgl.
„ „	$CuO.2SeO_2 + 4H_2O$,	desgl.
„ „	$2(MnO.2SeO_2) + H_2O$,	desgl.
„ „	$MnO.2SeO_2 + 5H_2O$,	—

„	„	$CoO.2SeO_2 + 3H_2O$,	Klinorhombisch.
„	„	$CoO.2SeO_2$,	desgl.

Vierwertige Metalle.

Basische	Selenite:	$Mn_2O_3.2SeO_2$,	Klinorhombisch.
„	„	$Fe_2O_3.2SeO_2$,	desgl.
Neutrale	Selenite:	$Fe_2O_3.3SeO_2 + 10H_2O$,	desgl.
„	„	$Fe_2O_3.3SeO_2 + 3H_2O$,	Kubisch.
„	„	$Fe_2O_3.3SeO_2 + H_2O$,	Klinorhombisch.
„	„	$Al_2O_3.3SeO_2 + 7H_2O$,	Hexagonal.
„	„	$Al_2O_3.3SeO_2 + 3H_2O$,	Kubisch.
„	„	$Ur_2O_3.SeO_2$,	desgl.
„	„	$Fe_2O_3.4SeO_2 + H_2O$,	Orthorhombisch.
„	„	$Fe_2O_3.6SeO_2 + 2H_2O$,	Klinorhombisch.
„	„	$Al_2O_3.4SeO_2 + 3H_2O$,	Orthorhombisch.
„	„	$Al_2O_3.6SeO_2 + 2H_2O$,	Klinorhombisch.
„	„	$2(Ur_2O_3).3SeO_2 + 7H_2O$,	desgl.
Ammoniakalische	Selenite:	$ZnO.SeO_2.H_3N$,	Orthorhombisch.
„	„	$CdO.SeO_2.H_3N$,	desgl.
„	„	$CuO.SeO_2.H_3N.H_2O$,	Triklinisch.
„	„	$Ag_2O.SeO_2.H_3N$,	desgl.

(An. [6.] **17**. 289—351. 1/11.) SACHSSE.

A. Besson, *Die Existenz von Phosphoniumsulfat.* Läfst man gasförmigen Phosphorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelsäure hindurchgehen, so wird diese unter Erwärmung und Bildung von SO_2 und S reduziert. Dasselbe findet auch bei niederer Temperatur (Eis u. Kochsalz) statt, nur dafs hier die Rk. erst nach einiger Zeit erfolgt. Hieraus liefs sich schliefsen, dafs anfangs ein Phosphoniumsulfat entsteht, welches indes unter der herrschenden Temperatur nicht beständig ist. Vf. liefs daher Phosphorwasserstoff durch noch stärker abgekühlte (—20 bis —25°) Schwefelsäure hindurchgehen, wobei sich unter starker Absorption des Gases eine sirupartige Fl. bildete, die den Gasstrom nicht mehr hindurchgehen liefs. Das Prod. ist alsdann hinreichend beständig und kann bei einigen Graden unter Null aufbewahrt werden. Gieſst man die sirupförmige Fl. aus der Röhre, in welcher die Rk. stattgefunden hat, so findet man auf dem Grunde derselben eine feste, weifse M. von krystallinischem Aussehen u. sehr zerfliefslich, welche krystallisiertes Phosphoniumsulfat zu sein scheint. Wirft man die M. in W., so zers. sie sich mit zischendem Geräusche in gasförmigen Phosphorwasserstoff ohne Reduktion der Schwefelsäure, läfst man dieselbe aber gewöhnliche Temperatur annehmen, so zers. sie sich in SO_2, S, H_2S und verschiedene Oxyde des Phosphors. Das Phosphoniumsulfat kann ohne Zers. mit abgekühlter Schwefelsäure vermischt und die Fl. elektrolysiert werden. Bei —25 bis —40° zwischen einer positiven Platin- und negativen Quecksilberelektrode entwickeln sich aus letzterer Gasblasen. Wenn also Phosphoniumamalgam überhaupt besteht, so ist es wenigstens selbst bei so niederer Temperatur sehr unbeständig. Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasserstoff durch konz. Salpetersäure gehen, so wird diese reduziert, und es entsteht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Bei —25° finden beide Erscheinungen nicht statt. (Cr. **109**. 644—45. [21/10.*].) SACHSSE.

Hermann Thoms, *Über Zinksalzammoniakverbindungen.* Unter Hinweis auf das vom Vf. (**87**. 403; B. 20. 743) mittels des elektr. Stromes in einem Leclanché-Element gebildeten und beschriebenen Zinkchloridammoniak, bei welchem der *Stickstoff* des Ammoniaks mit dem *Zink* in Verbindung tritt, ist Vf. bezüglich des von G. KASSNER erhaltenen kohlensauren Zinkoxydammoniaks (**89**. II. 555) derselben Meinung. Nach KASSNER gehört das von ihm beschriebene Salz zu den Ammonium-

zinkaten z. B. $Zn(ONH_4)_2$, was aber wegen der leichten Abspaltbarkeit des Ammoniaks nicht wahrscheinlich ist. Denkt man sich das KASSNER'sche Salz analog dem Zinkchloridammoniak entstanden, welch' letzteres auch u. a. durch Auflösen von Zinkoxyd in konz. Salmiaklsg. gebildet wird, so müfste der Prozefs, wie folgt, verlaufen: $3ZnO + 2CO_3(NH_4)_2 = (CO_3)_2(OH)_2Zn_3 + 4NH_3 + H_2O$; das KASSNER'sche Salz bildet sich dann dadurch, dafs sich von dem abgespaltenen Ammoniak nur ein Molekül an das basische Zinkcarbonat bindet. Da nun das Zinkchloridammoniak nur die Formel $Zn<^{NClH_2}_{NClH_2}$ haben kann, so würde das basische Zinkcarbonat, unter der Annahme einer Tetrahydroxylkohlensäure, die Formel: $Zn<^{O—C(OH)O_2Zn}_{O—C(OH)O_2Zn}$, und daher das KASSNER'sche Salz durch Anlagerung von 1 Mol. Ammoniak die Formel: $Zn<^{O—C(OH)O_2Zn}_{NH_2O—C(OH)O_2Zn}$ erhalten. Nimmt man aber mit KASSNER an, dafs im basischen Zinkcarbonat die Hydroxylgruppe nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Zink verbunden ist, was für berechtigt gehalten werden kann, so würden, falls sich die Anlagerung des Ammoniakmoleküls an das mittlere Zinkatom als zutreffend erwies, folgende Bindungsverhältnisse gelten: $Zn<^{O—CO_2ZnOH}_{NH_2OCO_2ZnOH}$. Zu bemerken ist ferner, dafs sich nicht recht einsehen läfst, warum bei dem Überschufs von Ammoniak unter der Annahme der KASSNER'schen Formel nicht auch die andere Zinkhydroxylgruppe sich mit Ammoniak sättigen sollte. — Zum Schlufs sei noch erwähnt, dafs die Zinksalze aufser mit Ammoniumsalzen auch krystallisierende Verbb. mit Ammoniak eingehen, so: $ZnCl_2 + NH_3$ (BERZELIUS), $ZnCl_2 + 5NH_3 + H_2O$, $ZnCl_2 + 4NH_3 + H_2O$, $ZnCl_2 + 2NH_3$ etc. (PCH. **30**. 629—31. 24/10. Weimar.) WACHTER.

G. Vortmann und **G. Magdeburg**, *Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kobaltammoniumsalze.* Schweflige Säure wirkt nach älteren Beobachtungen von GIBBS, GENTH u. KÜNZEL auf Roseo- und Purpureokobaltsalze unter Bildung von Verbb., welche GEUTHER für Doppelsalze von Roseo- etc. Kobaltsulfiten mit schwefligsaurem Kobaltoxyd hielt. Aus ammoniakalischen Kobaltsalzen erhielt BERGLUND 1874 durch SO_2 kobaltschwefligsaure Salze, $Co_2(SO_3R)_6$, welche dem Kobaltnitritkalium entsprechen.

Die Vff. schlossen aus diesen Thatsachen auf die wahrscheinliche Bildung von Salzen, welche denen von GIBBS etc. ähneln, aus SO_2 und Kobaltammoniumsalzen.

Die Vermutung wurde bestätigt. Die Verbb. sind besonders in saurer Lsg. leicht zersetzlich, aufser neutralen Sulfiten bestehen den Xantho- und Croceokobaltsalzen entsprechende Verbb. Mit den Sulfiten der Alkalien und des Kobaltoxyds entstehen als kobaltammoniumschwefligsaure Salze (4) aufzufassende Verbb. Voraussichtlich besteht die Reihe:

1. $Co_2(NH_3)_{6—12}(SO_3)_3$ (neutrale Sulfite).
2. $Co_2(NH_3)_{6—12}(SO_3)_3.(SO_3R)_2$.
3. $Co_2(NH_3)_{6—12}(SO_3).(SO_3R)_4$.
4. $Co_2(NH_3)_{6—12}(SO_3R)_6$.

In 1, 2 und 3 kann die schweflige Säure zum Teil durch andere Säureradikale, ferner in 2, 3, 4 R durch Radikale von Kobaltammoniumbasen ersetzt werden.

Beschrieben sind $Co_2(NH_3)_8(SO_3NH_4)_6.10H_2O$ aus ammoniakalischer Lsg. von Kobaltoktaminsulfatocarbonat mit SO_2 und Fällen mit A., gelbbraune Nädelchen, giebt mit $BaCl_2$ das Salz $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Ba_3.7H_2O$, mit $BaCl_2$ und HCl $Co_2(NH_3)_8(SO_{36})Ba_3(NH_4)_2.7H_2O$, goldgelbe Blättchen. Kobaltoktaminschwefligsaures Kobaltoxyd, $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Co^{VI}_2.36H_2O$, aus ammoniakalischer Lsg. von $CoCl_2$, durch Oxydation durch Durchleiten von Luft und Zusatz von $Na_2S_2O_3$, die Mutterlauge

giebt auf Zusatz von A. rotgelben Nd. desselben Salzes mit $24H_2O$, beide Salze geben mit konz. HCl Praseokobaltchlorid· Ferner sind erhalten:

$$Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6(NH_3)_{12}Co_2 + 8H_2O$$

aus Luteokobaltchlorid und kobaltoktaminschwefligsaurem Ammon, rötlichgelber Nd.; $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_2(SO_3NH_4)_2.4H_2O$, gelbbraune Nädelchen an Stelle von KÜNZEL's unterschwefligsaurem Tetraminkobaltoxyd erhalten; $Co_2(NH_3)_8.SO_4.(SO_3)_4Co^{II}{}_2.24H_2O$, gelbes Pulver aus Oxykobaltiaknitrat u. wss. Lsg. von SO_2, HCl scheidet aus konz. wss. Lsg. dunkelbraune Krystalle von $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_2Cl_2.4H_2O$ ab; $Co_6(NH_3)_{10}(SO_3Na)_6.2H_2O$, hellbrauner Nd. aus ammoniakalischer Roseokobaltchloridlsg. mit $NaHSO_3$ und Fällen mit A.; $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_6Co^{VI}{}_2.8H_2O$ aus salmiakhaltiger, ammoniakalischer Lsg. von $CoCl_2$ und wss. Lsg. von SO_2, bräunlichgelber Nd.; $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_3.3H_2O$ aus kobaltdekaminschwefligsaurem Na mit NH_3 und A. oder aus Roseokobaltchlorid, NH_4HSO_3 und A.; $Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_2.Cl_2$, braunes Pulver aus der Lsg. des vorigen in verd. HCl durch konz. HCl; $Co_2(NH_3)_{12}(SO_3)_2.Cl_2.6H_2O$, gelbe Nadeln, aus ammoniakalischer Luteokobaltchloridlsg durch SO_2 oder durch Kochen von Luteokobaltchlorid mit 3 Tln. NH_4HSO_3. (B. **22**. 2630/37. 28/10. [15/10.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

G. Vortmann und **O. Blasberg**, *Zur Kenntnis der Kobaltoktaminsalze.* Vff. wollten besonders feststellen, in welcher Beziehung die Reihen mit vier Säureradikalen im Molekül zu den anderen Reihen der Oktaminsalze, also der Kobaltammoniumbasen mit 8 Mol. NH_3 auf 2 Atome Co, stehen. Sie fanden, dafs auch die gesättigten Oktaminsalze Verbb. geben, welche JÖRGENSEN's Nitrato-, Sulfato-, Chloro- etc. Purpureosalzen der Dekaminreihe entsprechen. Jedoch scheinen die Oktaminsalze nicht zwei, sondern vier Säureradikale in innigerer Verb. zu enthalten. Die Oktaminsalze wurden zuerst aus $CoCO_3$, dann aus Purpureodekaminchlorid durch Verdampfen mit viel $(NH_4)_2CO_3$ erhalten, man kann sie aber auch aus Kobaltsalzen darstellen. Man löst diese in wenig W., versetzt mit stark ammoniakalischer Lsg. von Ammoniumcarbonat und leitet Luft ein. Nach beendigter Oxydation dampft man auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein. Zunächst entstehen hierbei die Dekaminsalze. Erhalten wurden derart die Salze $Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2(CO_3)_2.2H_2O$, wl.; $Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2(O_3.4H_2O)$, mufs durch A. abgeschieden werden; $Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2(CO_3)_2.H_2O$, kirschrote Krystalle; $Co_2(NH_3)_8(SO_4)_2.CO_3.4H_2O$, Nadeln; $Co_2(NH_3)_8SO_4(CO_3)_2.3H_2O$, Prismen, entsteht bei Überschufs an $(NH_4)_2CO_3$ und wurde bereits früher (**B. 10**. 1458) in Blättchen erhalten; $Co_2(NH_3)_8Cl_4.CO_3.2H_2O$. Das Salz $CO_2(NH_3)_8Cl_2.(CO_3)_2.H_2O$ wurde aus dem entsprechenden Nitratosalz mit NH_4Cl-Lsg u. A. erhalten. Nitratosalze entstehen aus dem Nitratocarbonat u. Säuren, so $Co_2(NH_4)_8(NO_3)_2(SO_4)_2.2H_2O$. Durch die ber. Menge H_2SO_4 in der Wärme und Ausfällen mit A. in der Kälte entsteht dasselbe Salz mit 4 Mol. H_2O; mit konz. kalter HNO_3 entsteht $Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2Cl_4 + 2H_2O$ (**B. 15**. 1893). Durch Fällen mit KJ und KBr werden erhalten aus dem Nitratonitrat: $Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2J_4.2H_2O$; aus Kobaltoktaminsulfat $Co_2(NH_4)_8Br_2(SO_4)_2$ und $Co_2(NH_4)_8J_2(SO_4)_2$; aus Purpureokobaltoktaminchlorid: $Co_2(NH_3)_8(H_2O)_2J_2.Cl_4$.

Das früher (**M. 6**. 412) und auch von JÖRGENSEN (J. pr. **31**. 70) beschriebene Salz $Co_2(NH_3)_8(OH)_2(SO_4)_2.3H_2O$ verliert $2H_2O$ bei 100°, das dritte erst bei 140°. Aus der Lsg. in verd. HCl fällt konz. HCl dunkelgrünes $Co_2(NH_3)_8(OH)_2Cl_4.2H_2O$, $HgCl_2$, aus H_2PtCl_6 die Verbb. $Co_2(NH_3)_8(OH)_2Cl_4.2HgCl_2$ und $Co_2(NH_3)_8(OH)_2.Cl_4.PtCl_4.H_2O$. Das isomere Fuskosalz wird durch Säuren leicht zers. Vff. rechnen die Fuskosalze zu den Oxykobaltiaken, welche Hydroxyl direkt an Co gebunden enthalten, wofür der leichte Zerfall in Kobaltoxydulsalze spricht. In allen anderen Oktaminsalzen sollen aber die sechs Valenzen des $(O)_2{}^{VI}$-Atoms an Ammoniak gebunden sein. Zur Erklärung der Beständigkeit des erwähnten Sulfates vermuten

Vff. innere Anhydridbild. nach $Co_2(NH_3)_8O.2H_2O + 2H_2O$. (B. **22**. 2648—55. 28/10. [15/10.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Joly und **M. Vèzes**, *Rutheniumkaliumnitrite.* JOLY hat früher (**89**. I. 127) gezeigt, daſs das rote Salz von CLAUS, welches dieser als $RuCl_4.2KCl$ betrachtete, die Formel $2KCl.RuCl_3(NO)$ hat. Man erhält dasselbe durch Einw. von alkal. Nitriten auf braunes Rutheniumsesquichlorid, wobei man in saurer Lsg. operieren u. mit dem Zusatze des Nitrits aufhören muſs, wenn die Neutralität erreicht ist. Fährt man fort, alkal. Nitrit zuzusetzen, so geht die Färbung der Lsg. in Rotorange über, und man erhält je nach den Temperaturbedingungen, oder je nachdem das Nitrit oder das rote Chlorid in der Fl. vorherrscht, entweder ein gelbes, in W. wl. krystallinisches Pulver oder groſse rotorange, ll. Krystalle. Beide Verbb. sind Doppelnitrite von K und Ru. Setzt man die Lsg. von $2KCl.RuCl_3(NO)$ zu einer sd. Lsg. des Nitrits, bis der zuerst gebildete Nd. sich vollständig gelöst hat, so scheiden sich beim Konzentrieren rotorange, dichroitische, klinorhombische Prismen ab, welche die Zus. $Ru_2O_3(N_2O_3)_3.4KNO_2$ haben. Bei Ggw. überschüssigen Nitrits dagegen, und wenn man längeres Kochen vermeidet, erhält man einen gelben krystallinischen Nd., ohne daſs indes die Fällung des Ru vollständig ist. Derselbe ist in W. wl. und verwandelt sich beim Kochen in die rotorange Verb. Die Zus. dieses gelben Körpers ist $Ru_2O_3(N_2O_3)_3.8KNO_2$. In Berührung mit W. scheint die Substanz 2 Mol. H_2O aufzunehmen. Auſser den genannten beiden scheinen noch andere Doppelverbb. zu existieren, die indes weniger beständig sind. (Cr. **109**. 667 bis 670. [28/10.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

Guignet, *Einwirkung von ammoniakalischem Kupfersulfat auf Sorbit und Mannit.* Vf. bemerkt mit Bezug auf die Arbeit von VINCENT und DELACHANAL (**89**. II. 869), daſs er die Fällung des Sorbits durch das genannte Reagens bereits besprochen habe, in dem er mitgeteilt, daſs Mannit, Dulcit und wahrscheinlich die anderen Isomeren augenblicklich blaue Ndd. geben. Andererseits hat Vf. bestimmt beobachtet, daſs das ammoniakalische Kupfersulfat aus dem Saft der Vogelbeeren zuerst Mannit fällt. (Cr. **109**. 645. [21/10.*].) SACHSSE.

C. Vincent und **Delachanal**, *Über den Sorbit.* Alle Früchte der Rosaceen enthalten Sorbit, zusammen mit einem vergärbaren Zucker. Vff. haben ersteren aus Birnen, Äpfeln, Mispeln, Kirschen, Pflaumen, Pfirsichen und Aprikosen dargestellt. Manche derselben sind besonders reich daran, aus Birnen wurde pro kg 8 g, aus Kirschen und Pflaumen ungefähr die gleiche Menge erhalten. Destilliert man Sorbit mit einem groſsen Überschusse von Jodwasserstoffsäure, so erhält man ein Prod., welches wesentlich aus *β-Hexyljodid*, $C_6H_{13}J$, besteht u. unter 753 mm bei 167° sd. Mit alkoh. Kali erhitzt, verseift sich das Jodid leicht u. giebt den KW-stoff *β*-Hexylen, C_6H_{12}, der bei 68,5° sd. genau unter 735 mm u. mit Chromsäuregemisch Essigsäure u. Buttersäure liefert. Am Schlusse der Destillation des rohen *β*-Hexylens geht bei 137,5° noch eine geringe Menge eines aromatisch riechenden KW-stoffs über, welcher leichter ist als W. und mit Br eine nicht flüchtige Fl. giebt. Die Menge desselben beträgt ungefähr 8% des erhaltenen Hexylens. Der Mannit giebt mit Jodwasserstoffsäure ebenfalls *β*-Hexyljodid, welches durch Verseifung *β*-Hexylen liefert und denselben bei 137,5° sd. KW-stoff enthält. Mannit und Sorbit geben also ganz identische Prodd. Erhitzt man Sorbit mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, so erhält man nach dem Eingieſsen des Reaktionsprod. in W. eine dickliche Fl., welche wesentlich aus *Hexacetylsorbit* besteht. Die Formel dieser sirupartigen, in Ä. ll. Verb. ist $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. (Cr. **109**. 676—79. [28/10.*].) SACHSSE.

Julius Hausmann, *Zur Kenntnis der Indenderivate.* (Diss. Berlin. [27/7.] I. Chem. Lab. — C. **89**. II. 680.) PROSKAUER.

E. Koefoed, *Über den Chloroformprozefs.* Unterwirft man eine Chlorkalklsg. der Diffusion, so geht weit mehr Chlorcalcium als Calciumhypochlorit in das Diffusat; dadurch wird die Annahme widerlegt, dafs die beiden Salze im Chlorkalk chemisch miteinander verbunden sind; der letztere stellt nur ein Gemisch dar.

Erwärmt man eine reine Chlorkalklsg. mit Weingeist, so entsteht unter Entwickelung geringer Mengen Chlor und Sauerstoff aus je 3 Molekülen Calciumhypochlorit 1 Molekül Chlf., 1 Molekül Calciumcarbonat und $^1/_2$ Molekül Kalkhydrat. Nach LIEBIG's Theorie müfsten für jedes Molekül Chlf. 3 Moleküle CO_2 durch Oxydation der Ameisensäure gebildet werden. Nach des Vf.'s Annahme wird die Gruppe $CH_2.OH$ zu CO_2 und W. oxydiert, während die Methylgruppe zu Chlf. chloriert wird. (Festskrift i Anledning of BORCH's Kollegiums 200-Aars Jubilaeum. Kopenhagen. 1889; ChZ. **13**. Rep. 278.) BODLÄNDER.

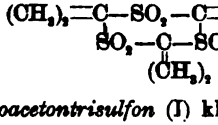
E. Baumann und **E. Fromm**. *Über Thioderivate der Ketone. II. Mitt.* (vgl. **89**. II. 27). Neben Trithioaceton und Tetrathiopenton entsteht aus H_2S und Aceton auch ein Körper, den Vff. für das einfach geschwefelte Aceton $(CH_3)_2CS$ halten. Derselbe hat einen fürchterlichen Geruch von einer aufserordentlichen Intensität und Verbreitungsfähigkeit. Als das Reaktionsprod. von 100 g Aceton unter sorgfältiger Kühlung mit Wasserdampf destilliert wurde, verbreitete sich, ohne dafs merkbarer Substanzverlust stattfand, der Geruch auf $^3/_4$ km Entfernung, und in den dem Laboratorium benachbarten Strafsen wurden verschiedene Personen ohnmächtig oder von Übelkeit und Erbrechen befallen. Im Laboratorium war kein aufsergewöhnlicher Geruch aufgefallen. Derselbe Körper scheint neben Äthylsulfid bei der Destillation von *Acetonäthylmerkaptol* nach:

$$(CH_3)_2.C(SC_2H_5)_2 = (CH_4)CS + (C_2H_5)_2S,$$

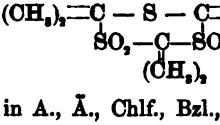
zu entstehen. Das Hauptprod. der Rk. zwischen H_2S und Aceton ist jedenfalls *Trithioaceton*, soll das *Tetrathiopenton* in besonderer Menge gewonnen werden, so mufs in das Gemenge von HCl und Aceton noch Salzsäuregas geleitet werden. Isomere des Trithioacetons wurden nicht aufgefunden.

Trithioaceton wird leicht oxydiert, das früher unter Vorbehalt beschriebene Oxydationsprod., das *Sulfotrithioacetonpentoxyd*, ist indes nicht einheitlich. Es besteht aus *Triacetontrisulfon* (I) $C_9H_{18}S_3O_6$, Nadeln aus Eisessig, F. 302°, wl. in A., und einer in A. leichter l., wahrscheinlich als *Trithioacetondisulfon* zu betrachtenden Substanz, F. 208° (II). Am besten erhält man das Trisulfon durch schnelles Oxydieren des Trithioacetons mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 unter Erwärmen.

I



II



Trithioacetontrisulfon (I) kl. in W., swl. in A., Ä., Chlf., Bzl., besser in sd. Eisessig, rauch. HNO_3 ist auch beim Kochen ohne Einw. Verb. II, kl. in W., besser als I in A., A., Chlf., giebt ein unbeständiges Bromid. (B. **22**. 2592—99. 28/10. [14/10.] Freiburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Baumann und **E. Fromm**, *Über Thioaldehyde. (I. Mitt.)* Aus Aldehyden und H_2S entstehen stets zwei Trithioaldehyde. Die Acetaldehyde können durch $KMnO_4$ leicht zum Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, oxydiert werden, welches stark saure Eigenschaften besitzt, seine Aldehydwasserstoffatome können leicht durch Alkyle ersetzt werden.

Trithioacetaldehyde. Durch H_2S entsteht aus Acetaldehyd in mit HCl gesättigter

alkoh. Lsg. als Hauptprod. der *β-Trithioaldehyd* von KLINGER (H. I. 765), *α*-Trithioaldehyd (l. c.) entsteht, wenn H_2S auf gleiche Teile Aldehyd, W. und starke Salzsäure wirkt, zum Umkrystallisieren wird vorteilhaft Aceton verwendet.

Polymere Thiobenzaldehyde. H_2S giebt mit Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure ein Gemenge von KLINGER's *β*-Thiobenzaldehyd (H. III. 28) u. dem bisher unbekannten *γ*-Thiobenzaldehyd, Nadeln, F. 166—167°, wl. in Ä. und A., leichter l. in Bzl. und Chlf. als die *β*-Verb. In Benzollsg. geht die *γ*-Verb. durch Jod in die *α*-Verb. über.

Oxydation der Thioacetaldehyde. Das Prod. ist *Trialdehydtrisulfon*, Nadeln, kl. in W. und verd. Säuren, wl. in A., Ä., Chlf., Bzl., besser in h. A. und noch mehr in h. Eisessig. Auch konz. H_2SO_4 und HNO_3 löst ohne Veränderung. Jodmethyl führt in Acetontrisulfon über, auch andere Alkylsubstitutionsprodd. werden leicht gewonnen. (B. **22**. 2599—2609. 28/10. [14/10.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) WAGNER.

K. Beythien und **B. Tollens**, *Über die Verbindungen der Raffinose mit Basen (Raffinosate).* Die aus Strontianmelasse nach TOLLENS Vorschrift hergestellte Raffinose war absolut rein, reduzierte FEHLING'sche Lsg. nicht im mindesten und zeigte $[\alpha]_D = 104{,}43°$. Auch die Wasserbestimmung ergab die theoretische Zahl für $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Von den Verbb. der Raffinose mit Basen war namentlich die Strontianverb. und die Natronverb. von Interesse, erstere wegen des Strontianentzuckerungsverfahren, letztere wegen einiger an die Zus. derselben zu knüpfenden theoretischen Schlüsse. *Strontianraffinosat.* 5 g Raffinose (wasserhaltige Verb.), 10 g Strontiankrystalle u. 20 ccm W. geben nach 4—6 stündigem Kochen im Salzwasserbade einen körnigen Nd., welcher heifs abgesaugt und dann mit h. Strontianwasser, erst schwachem, dann starkem u. absolutem A. und endlich mit Ä. gewaschen wird. Kurzes Aufkochen von Raffinose, Strontian und W. führt nicht zum Ziele, da sich in diesem Falle ein klebriger, an den Gefäfswandungen haftender Nd. bildet. Das erhaltene Sr-Raffinosat bildet ein weifses, in A. und Ä. unl. Pulver, mit W. wird es anfangs klebrig und l. sich dann auf. Zus. $C_{18}H_{32}O_{16}.2SrO.H_2O$. Ein ähnliches Prod. wurde auf folgendem Wege erhalten: 15 g Strontiankrystalle wurden in 50 ccm W. gelöst und mit so viel A. vermischt, dafs eine zuerst entstehende Trübung sich eben noch beim Umschütteln l. Hiermit wurde die Lsg. von 5 g Raffinose in 10 ccm W. vereinigt und die Lsg. am Rückflufskühler im Wasserbade so lange gekocht, bis der entstandene Nd. körnig wurde. In diesem Falle war Raffinose mit Strontian, $[Sr(OH)_2]$ in dem Verhältnis von 1 Mol.: 6,7 Mol. zusammengebracht; auch bei noch weiterem Heruntergehen des Strontiangehalts bildete sich nur das Di-Strontianraffinosat, und somit ist SCHEIBLER's Angabe, dafs die Raffinose keine dem Rohrzuckermonostrontiansaccharat entsprechende Verb. bildet, bestätigt. Die Raffinose verhält sich folglich dem Strontian gegenüber nur zum Teil wie der Rohrzucker, und besonders ist die weniger leichte Bildung des Saccharats gegenüber dem Rohrzucker hervorzuheben.

Der Umstand, dafs, wie oben bemerkt, beim kurzen Aufkochen von Raffinose, Strontian und W., das Prod. (im Gegensatz zum Rohrzucker) klebrig ausfällt, zeigt sich auch, wenn man Gemenge von Raffinose u. Rohrzucker mit Strontian und W. kurze Zeit aufkocht. Das Prod. ist bei gröfserem Verhältnisse an Raffinose klebrig und zähe, und erst bei gleichen Mengen Raffinose und Zucker war es möglich, den Nd. einigermafsen zu sammeln und abzufiltrieren.

Vff. haben zugleich versucht, die in den Sr-Verbb. enthaltene Raffinose durch Polarisation zu bestimmen, wobei indes keine guten Resultate erhalten wurden. Es scheint, dafs in der nach Ausfällung des Strontians als Carbonat erhaltenen Lsg. ein Teil der Raffinose fehlt oder in andere Verbb. übergegangen ist, denn stets zeigte die Lsg. eine für die im Raffinosat enthaltene Raffinosemenge zu niedrige Polarisation, und zwar war die Differenz um so gröfser, je länger bei der Bereitung des Strontianraffinosats gekocht worden war. In allen Fällen war die Zers. indes nur eine teilweise, denn aus den zur Polarisation benutzten Lsgg. krystallisierte bald Raffinose in

reinem Zustande aus. Wie sich später zeigte, entsteht bei längem Kochen von Raffinose mit Strontian Milchzucker.

Barytraffinosat. Sättigt man eine Lsg. von 3 g Baryt (ca. 2 Mol.) in 60 g W. möglichst mit A., ohne daſs eine bleibende Fällung entsteht, und giebt hierzu die Lsg. von 2,5 g Raffinose (1 Mol.) in 5 g W., so entsteht eine klebrige Fällung, die mit der Zeit hart und pulverisierbar wird. Das amorphe, schwach rötlich gefärbte Pulver hat bei 100° getrocknet die Zus. eines *Monoraffinosats*, $C_{18}H_{32}O_{16}BaO$. Nimmt man auf 1 Mol. Raffinose 3 Mol. Baryt, so erhält man unter übrigens denselben Verhältnissen das *Dibarytraffinosat*, $C_{18}H_{32}O_{16}.2BaO$. Diese Raffinosate sind schwer zu reinigen, und machen die Vff. deshalb diese Angaben mit Vorbehalt.

Kalkraffinosat. Gegen Kalk verhält sich Raffinose ungefähr wie Rohrzucker, denn in einer Raffinoselsg. vermindert sich gelöschter Kalk, und aus der Lsg. scheidet sich beim Kochen eine Gallerte aus, welche beim Erhalten wieder in Lsg. geht. Durch etwa einstündiges Erhitzen im Wasserbade wird der Nd. kompakter, auch A. fällt einen Nd. aus. Mit Bestimmtheit lieſs sich nur ein *Trikalkraffinosat*, $C_{18}H_{32}O_{16}.3CaO.2H_2O$, erhalten, ein zweites Prod. schien ein Gemenge von Di- und Triraffinosat zu sein.

Bleioxydraffinosat. Nach den Angaben von Pellet u. Biard werden Raffinoselsgg. durch Bleiessig mit gleichzeitig zugegebenem A., sowie durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt. v. Lippmann sowie Pellet stellen die Fällung durch Bleiessig mit A. neuerdings in Abrede, doch bezieht sich dies auf Raffinose in zuckerhaltigem Rübensaft. Vff. haben die Fällbarkeit von Raffinoselsgg. durch Bleiessig mit A. oder NH_3 zuerst genau festgestellt und darauf zur Herstellung des Bleioxydraffinosats benutzt. Die ausgeschiedene Pb-Verb. war ein schlecht filtrierender Kleister, der durch Behandlung mit A. und Ä. in ein weiſses Pulver verwandelt werden konnte. Die Verb. war ein *Tribleioxydraffinosat*, $C_{18}H_{32}O_{16}.3PbO$. Selbst recht verd. Raffinoselsgg. (bis ca. $^1/_{10}$%) werden durch Bleiessig und A. gefällt, falls zugleich Wärme angewandt wird. Es hat sich aber gezeigt, daſs dies keineswegs der Fall ist, wenn Zucker in erheblicher Menge gegenwärtig ist, und daſs demnach in Zuckersäften vorhandene, nicht gar zu groſse Raffinosemengen durch Bleiessig und A. nicht gefällt werden.

Natronraffinosats. Die Unters. derselben war von besonderem Interesse, weil Rischbieth und Tollens früher eine Na-Verb. dargestellt hatten, deren Zus. nur zu einer C_{12} enthaltenden Formel der Raffinose paſste. Die erneute Unters. hat ergeben, daſs zwei Na-Verbb. existieren, von denen der einen die Formel $C_{18}H_{31}O_{16}Na$, der anderen $C_{18}H_{32}O_{16}Na_2O$ zukommt. Nach Feststellung der Existenz der genannten Raffinosate spricht nun nichts mehr gegen die Formel der Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$, u. nehmen Vff. daher dieselbe ohne Rückhalt an. (ZRüb. 1889. 894—910. 26/10.) Sach.

K. Beythien und **B. Tollens**, *Über das Verhalten der invertierten Raffinose gegen Phenylhydraxin.* Wie von verschiedenen Seiten gefunden, geschieht die Zerlegung der Raffinose in die drei Glykosen Lävulose, Galaktose und Dextrose in zwei Stadien. Bei schwacher Inversion geht die Polarisation nur ca. auf die Hälfte herunter, bei stundenlanger Einw. von verd. Schwefelsäure tritt dagegen vollständige Inversion ein, bei welcher die ursprünglich 104,5° betragende Polarisation auf ca. 20° heruntergeht. Aus schwach invertierter Raffinose haben Hädicke und Tollens Lävulose isoliert, aber sie nicht krystallisieren können. Wünschenswert schien eine nähere Prüfung der Inversionsprodd. und speziell Prüfung mittels Phenylhydrazin auf Lävulose. Das erhaltene, prachtvoll krystallisierende Prod. zeigte einen F., der genau mit dem des Lävulosazons und Dextrosazons übereinstimmte und von dem des Galaktosazons sehr verschieden war. Die Zus. war $C_{18}H_{22}N_4O_4$, und hieraus, sowie aus dem F. folgt, daſs die in schwach invertierter Raffinose enthaltene Glykose Lävulose oder Dextrose ist und, zusammengehalten mit anderweiten Beobachtungen, daſs die Glykose stark linksdrehend ist, wird bestimmt bewiesen, daſs die betreffende Glykose

Lävulose ist. Vff. sind mit SCHEIBLER überzeugt, daſs in der gelinde invertierten Raffinose neben Lävulose eine Verb. von Galaktose und Dextrose vorhanden ist, die aus der Inversionsflüssigkeit Galaktose trotz ihrer verhältnismäſsig leichten Krystallisierbarkeit nicht zu gewinnen ist. (ZRüb. 1889. 911—13. 26/10.) SACHSSE.

K. Beythien und **B. Tollens**, *Beobachtungen über die Schmelzpunkte der Osazone und über Phenylhydrazinarbeiten.* Statt des Gemenges von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron haben Vff. häufig, wie andere auch, direkt essigs. Phenylhydrazin, und zwar 1 Tl. Phenylhydrazin mit 1—2 Tln. Essigsäure verwandt. Bei der Bestimmung der F. der Osazone treten Schwierigkeiten auf, die mit der Art und Schnelligkeit des Erhitzens in Verb. stehen. Als Vff. das Osazon aus gelinde invertierter Raffinose prüften, fanden sie zuerst zwischen 190—194° liegende F., so daſs das Osazon für Galaktosazon gehalten werden konnte. Vff. erhitzten darauf gleichzeitig in demselben Apparate (dem von KENT u. TOLLENS beschriebenen) Proben von Galaktosazon, Dextrosazon und Lävulosazon und von dem aus Raffinose gewonnenen Osazon, und fanden bei schnellem Erhitzen folgende F.

Osazon aus Raffinose	205°	Galaktosazon	197°
„ „ „	206°	Dextrosazon	206°
„ „ „	202°	Dextrosazon	202°
		Lävulosazon	202°

Die Differenzen zwischen den Zahlen der einzelnen Bestimmungen rühren von der Schnelligkeit des Erhitzens her, wie folgende Zahlen beweisen, deren erste Querreihe die Geschwindigkeit des Erhitzens dadurch zum Ausdruck bringt, daſs sie angiebt, um wieviel Grad das Thermometer in einer Minute stieg, während die zweite die unter diesen Verhältnissen beobachteten F. zeigt:

14°	11°	$11^1/_4$°	$1^1/_2$°
208°	197°	189°	185°.

Es zeigten sich also je nachdem Schwankungen von über 20°, und es liegt auf der Hand, daſs, wenn nicht die Art des Erhitzens präzisiert oder die zu untersuchende Substanz gleichzeitig mit einem Vergleichsobjekte in demselben Bade erhitzt wird, jedes Urteil über den beobachteten F. und jeder Schluſs aus demselben unsicher ist.

Bei Gelegenheit der obigen Arbeiten haben Vff. noch gefunden, daſs beim Abdampfen einer mit Phenylhydrazinacetat vermischten Glykoselsg. das ausgefallene Osazon durch Monoacetylphenylhydrazin verunreinigt sein kann. Ferner erwähnt TOLLENS einer eigentümlichen, vielleicht individuellen Wirkung des Phenylhydrazins auf die Haut seiner Hände. Es stellt sich durch Berührung damit heftiges Jucken und gelinder Schmerz ein. Die Haut hebt sich ab, trocknet nach Entfernung der serösen Fl. zwar wieder ab, blättert sich aber allmählich vollständig ab u. es dauert mehrere Wochen, bis der normale Zustand wieder eingetreten ist. (ZRüb. 1889. 913 bis 16. 26/10.) SACHSSE.

K. Beythien, E. Parcus und **B. Tollens**, *Über die Bildung von Milchsäure aus Raffinose und aus Rohrzucker mit Basen.* Bei der Unters. der Strontian- und Kalkraffinosate war eine leichte Zers. derselben beobachtet worden (s. o.), gleichzeitig war es interessant, die Einw. von Kalk und Strontian auf wss. Rohrzuckerlsg. zu prüfen, um zu untersuchen, ob wirklich diese Basen so wenig Einw. äuſsern, wie meist angenommen wird. 40 g Raffinose und 90 g Strontiankrystalle wurden mit 1000 g W. 24 Stdn. lang im Kolben mit aufgesetztem Rohre im Wasserbade gekocht. Aus der schlieſslich klaren, gelb gefärbten Fl. wurde der Strontian durch Schwefelsäure entfernt und das saure Filtrat mit Ä. ausgeschüttelt. In diesem wurde Milchsäure nachgewiesen, während aus der wss. Lsg. noch Raffinose mit allen ihren gewöhnlichen Eigenschaften zur Abscheidung gebracht werden konnte. Auch bei Einw. von Strontian auf Rohrzucker bildete sich etwas Milchsäure, ebenso wie durch Einw. von Kalk auf denselben. Doch scheint Raffinose etwas leichter als der Rohrzucker in Milch-

säure überzugehen. Es findet also die bekanntlich bei höherer Temperatur sehr lebhafte Einw. der Basen auf Rohrzucker, wenn auch langsam, schon bei Wasserbadhitze statt.

Das die in der Zuckerfabrikation auftretende Raffinose schon aus dem Rübensafte stammt, wird jetzt allgemein angenommen, indes ist dadurch noch nicht entschieden, ob, wenn man Zucker mit Strontian behandelt, sich zu der etwa schon vorhandenen noch etwas neue Raffinose bildet. Zur Prüfung dieser Möglichkeit ließ sich die Eigenschaft der Raffinose, mit Salpetersäure Schleimsäure zu liefern, benutzen. Es handelte sich also darum, nachzuweisen, ob in Fll., welche von der Behandlung von Rohrzucker mit Strontian oder Kalk stammen, ein Schleimsäure gebender Körper vorhanden ist. Das Resultat fiel negativ aus, und es ergiebt sich daraus, daß aus Rohrzucker mit Strontian oder Kalk keine Raffinose entsteht. Die Raffinose, welche in der Melasse vorgefunden wird, stammt also nur aus der Rübe, und zwar entweder direkt oder allenfalls aus galaktoseähnlichen Körpern, welche sich unter Umständen in Raffinose verwandeln mögen.

Unter den zahlreichen Stoffen, welche man im Laufe der Zeit aus der Melasse der Rübenzuckerfabriken dargestellt hat, fehlt die Milchsäure, deren Vorkommen darin aus verschiedenen Gründen zu vermuten ist. Vff. untersuchten vier Melassen, von denen zwei aus Fabriken ohne Elution oder Strontianarbeit stammten, während die Herkunft der beiden anderen unbekannt war, und konnten in allen die Ggw. von Milchsäure nachweisen. Die Menge derselben, welche in der Melasse vorhanden war, mochte zuweilen ca. $^1/_2$% betragen. Ob Milchsäuregärung der Rüben oder der Schnitzel während der Diffusion die Hauptquelle der Milchsäure ist, oder ob die Milchsäure während der Scheidung durch Einw. des Kalkes auf die h. Zuckerlsg. in größerer Menge sich bildet, ist schwer zu entscheiden, und jedenfalls nach Umständen verschieden, wahrscheinlich finden stets beide Zers. statt. Auf je 1000 Doppelzentner Rüben, aus welchen 120 Doppelzentner Zucker gewonnen werden mögen, werden nach Berechnung durch Milchsäurebildung wahrscheinlich 30 kg Zucker verloren gehen. (ZRüb. 1889. 917—24. 26/10.) SACHSSE.

Leo Sempotowski, *Über isomere Derivate des Äthylbenzols.* Durch allmähliche Zugabe von 15 % $AlCl_3$ zu 1 Teil Äthylbromid und $1^1/_2$ Teil Bzl. wurden 30 % des berechneten an Äthylbenzol gewonnen.

p-Äthylbenzolsulfonsäure, $C_2H_5.C_6H_4.SO_3H$, durch Einfließen konz. H_2SO_4 in das gleiche Vol. sd. Äthylbenzol, zerfl. Nadeln, ll. in W., $Ba(C_8H_9SO_3)_2 + H_2O$, Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W.; $Ca(C_8H_9SO_3)_2$, Schuppen, leichter l. in k. W. als in h. W.; $Cu(C_8H_9SO_3)_2 + 4^1/_2H_2O$, hellblaue Blätter, ll. in W.; $Cd(C_8H_9SO_3)_2 + 7H_2O$, vierseitige Tafeln, ll. in W.; $KC_8H_9SO_3 + {}^1/_2H_2O$, Blätter, ll. in W.; $C_6H_4(C_2H_5)SO_2NH_2$, Prismen aus verd. A., ll. in A. u. Ä., swl. in Ä., F. 109°; *p-Äthylphenol*, $C_6H_4(C_2H_5)OH$, aus der Sulfonsäure mit KHO, Nadeln, ll. in A., Ä., swl. in W., F. 45—46°, K. 213—214°, giebt mit $FeCl_3$ violettgraue Färbung, daneben entsteht p-Oxybenzoësäure.

p-Äthylphenol-m-sulfosäure, Sirup, giebt frei und als Salz mit $FeCl_3$ kornblumenblaue Färbung, $Ba(C_8H_9OSO_3)_2$, sechsseitige Tafeln, wl. in k. W., ll. in h. W., $KC_8H_9OSO_3$, Nadeln, ll. in W., mit KHO entsteht m-p-Dioxyäthylbenzol, Protocatechusäure und etwas p-Oxybenzoësäure.

Äthylbenzol (1.) wurde mit Brom ($1^1/_2$) und 1% Jod bromiert, die Bromäthylbenzole (o- und p-) zum Sieden erhitzt und langsam mit $1^1/_2$ Vol. rauchender H_2SO_4 versetzt. Die Barytsalze wurden durch Krystallisation getrennt.

o-Bromäthylbenzol-m-sulfonsaures Barium, $[C_6H_3(C_2H_5)^1(Br)^2(SO_3)^{3\text{ oder }5}]_2Ba + 3H_2O$, Tafeln, ll. in h. W., swl. in k. W., entsteht in untergeordneter Menge, $KC_8H_8BrSO_3 + {}^1/_2H_2O$, farblose Blätter, ll. in W., $C_8H_8(C_2H_5)BrSO_2NH_2$, Prismen aus verd. A., F. 104—105°; *o-Bromäthylbenzol*, $C_6H_4Br(C_2H_5)$, fl.

p-Bromäthylbenzol-o-sulfonsaures Barium, $[C_6H_3(C_2H_5)^1(Br)^4(SO_3)^2]_2Ba + 4H_2O$, ll. in W., $KC_8H_8BrSO_3 + H_2O$, Schuppen, ll. in W.; $C_6H_3(C_2H_5)BrSO_2NH_2$, Blätter, F. 123—124°; p-Bromäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)Br$, K. 204° (i. D.).

Die Konstitution der Bromäthylsulfonsäuren wurde durch Entbromung mit Zinkstaub und Schmelzen der Äthylsulfonsäuren mit KHO erwiesen. Es entstand hierbei m-Oxybenzoësäure, resp. Salicylsäure.

o-Äthylbenzolsulfonsäure, $Ba(C_8H_9SO_3)_2 + H_2O$, Blättchen, ll. in W.; $Cd(C_8H_9SO_3)_2$, Nadeln, ll. in W., $KC_8H_9SO_3$, Schuppen, ll. in W.; *o-Äthylbenzolsulfamid*, Blättchen, F. 99—100°; *o-Äthylphenol*, $C_6H_4(C_2H_5)^1(OH)^2$, fl., K. 209—210°, swl. in W., sll. in A. und Ä.; *o-äthylphenol-m-sulfosaures Barium*, $[C_6H_3(C_2H_5)^1(OH)^2(SO_3)^5]_2Ba$, Blättchen, giebt mit KOH Salicylsäure und Hydrochinoncarbonsäure.

m-Äthylbenzolsulfosaures Ba, $[C_6H_4(C_2H_5)^1(SO_3)^3]_2Ba + 2H_2O$, Warzen, ll. in W.; $C_6H_4(C_2H_5)SO_2NH_2$, Blättchen, F. 85—86°; *m-Äthylphenol*, $C_6H_4(C_2H_5)^1(OH)^3$, fl., K. 202—204°, wl. in W., sll. in A. und Ä., giebt mit $FeCl_3$ violettgraue Färbung; *m-äthylphenolsulfosaures Barium*, zll. Warzen.

Die isomeren Äthylphenole können nach Sulfonierung im Wasserbade leicht als Ba-Salze getrennt werden. Kocht man die Lsg. mit $Ba(OH)_2$, so wird swl. basisches p-äthylphenolsulfonsaures Ba abgeschieden. (B. **22**. 2662—74. 28/10. [10/10.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

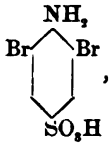
Br. Rozanski, *Über die isomeren Dinitro-p-toluylsäuren*. Aus o-Nitro-p-toluylsäure (**88**. 1062) hat Vf. zwei Dinitrosäuren gewonnen, die als Na-Salze getrennt wurden und als 2-, 5- (8%) und 2-, 3-Dinitrosäure (63%) nach Überführung in Dinitrotoluole erkannt wurden. Die Nitrierung geschah mit je 3 Tln. HNO_3 (D. 1,51) und H_2SO_4.

2-5-Dinitro-p-toluylsäure, $C_6H_2(COOH)^1(NO_2)_2^{2,5}(CH_3)^4$, gelbliche Nadeln, aus 50%ig. Essigsäure, F. 188°, swl. in k. W., sll. in Eisessig, A., Aceton, Ä., kl. in Chlf., Bzl., PAe., CS_2; $NaC_8H_5(NO_2)_2O_2 + 3H_2O$, gelbe Schuppen, zll. in W., wl. in A.; $Ba(C_8H_5N_2O_6)_2 + 2^1/_2H_2O$, gelbe Nadeln, sll. in W., wl. in 95%ig. A.; $Ca(C_8H_5N_2O_6)_2 + 2H_2O$, rotbraune Blättchen; Ammonsalz, zitronengelbe Blättchen, sll. in W., zwl. in 95%ig. A., giebt mit $AgNO_3$ weifsen Nd., l. in sd. W., dann beim Erkalten gelbe Nadeln, mit $CuSO_4$ hellgrünen Nd., mit $Hg(NO_3)_2$ weifsen Nd., wl. in sd. W., mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weifsen Nd., mit $FeCl_3$ weifsen, beim K. rotbraun werdenden Nd., mit Co und Ni keine Ndd. Mit Salzsäure im Rohre entsteht das „flüssige" p-Dinitrotoluol (H. II. 69), welches Vf. in Krystallen, F. 52°, sll. in A., Bzl., CS_2, zwl. in PAe., erhielt.

2-3-Dinitro-p-toluylsäure, rhombische Prismen aus 95%ig. A., F. 249°, etwas weniger l. als die 2-5-Säure, ebenso bis auf das Na-Salz die Salze $Ca(N_2C_8H_5O_6)_2 + H_2O$, gelbl. Blättchen, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ba + 4H_2O$, gelbl. Nadeln, Ammonsalz, zwl. zitronengelbe Prismen, giebt Ndd. wie bei 2-5-Säure, Cu-Salz grünweifse Nädelchen. Die Säure giebt das bisher unbekannte sechste *Dinitrotoluol*, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^{2,3}$, gelbe Nadeln aus PAe., F. 62,5°. (B. **22**. 2675—82. 28/10. [15/10.] Lemberg. Techn. Hochschule.) WAGNER.

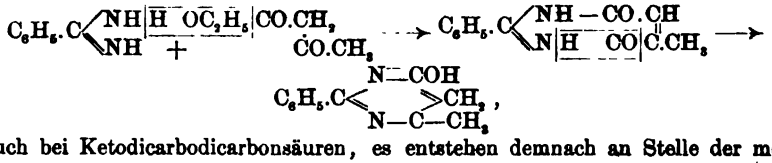
Otto Heinichen. *Über die Dibromsulfanilsäure und einige Derivate derselben*. Die Dibromsulfanilsäure, welche u. a. von SCHMITT beschrieben wurde, erhält man entweder durch Einw. freien Broms oder durch nascierendes Brom auf die freie Sulfanilsäure oder deren Bariumsalz, wobei in ersterem Falle selbst bei Anwendung verd. Bromlsg. stets unter Abspaltung der Sulfogruppe etwas Tribromanilin gebildet wird. Letzteres wird beim Arbeiten mit Brom in stat. nasc. (z. B. bei der Rk. von bromsaurem Natrium, Sulfanilsäure und Bromwasserstoffsäure) vollständig vermieden. Beim Erwärmen einer Lsg. von Sulfanilsäure, bezw. Dibromsulfanilsäure in Schwefelsäure (K. 160°) mit überhitzten Wasserdämpfen wird bei ersterer Säure schwierig und

unvollständig, bei letzterer leicht die Sulfogruppe abgespalten, wobei Anilin, bezw. Dibromanilin, $C_6H_3.NH_2.Br_2$ (F. 83—84°, K. 262—264°, weiſse Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl, Chlf.) entsteht. Letzteres, identisch mit dem von LIMPRICHT erhaltenen (F. 84°), aber nicht weiter beschriebenen, besitzt die Formel:

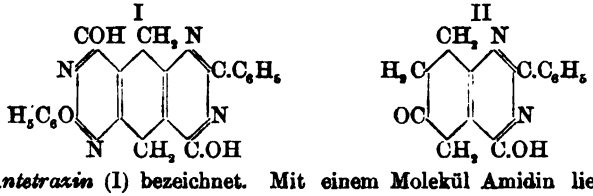


da es durch Austausch der Sulfogruppe gegen Brom und der NH_2-Gruppe gegen Wasserstoff auf dem Wege der Diazotierung in das symmetrische Tribrombenzol KÖRNER's übergeht. Daſs das neue Dibromanilin: Di-o-Dibromanilin ist, wird auch durch die Überführung des aus ihm dargestellten schwefelsauren Diazodibrombenzols, $C_6H_3(N{=}N{-}HSO_4)^1Br^2Br^6$ (schneeweiſse Nadeln), in das Dibromphenol BAEYER's (F. $55^1/_2$—$56^1/_2$°, weiſse Nadeln) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (K. 150°) bewiesen. Bei der Oxydation des Dibromanilins, resp. der Dibromsulfanilsäure mittels chromsauren Kaliums und Schwefelsäure erhielt Vf. das entsprechende m-Dibromchinon, $C_6H_2O^1Br^2O^4Br^6$ (F. 131°, goldgelbe, irisierende Blätter, resp. gelbe Nadeln, wl. in k. W., ll. in A., Ä. etc.). Dasselbe Dibromchinon (F. 131°) wurde auch durch Oxydation des Dibrom-p-amidophenols, $C_6(OH)BrH(NH_2)HBr$, dessen Konstitution anderweit erwiesen ist, erhalten. (A. **253**. 267—88. 12/9. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Pinner, *Über die Pyrimidine*. VI. Mitt. (vergl. **89**. II. 655 u. 656). Die Rk. zwischen Benzamidin und Oxalessigester, desgl. die mit anderen Ketodicarbonsäureestern wurde studiert. Wie die Pyrimidinbild. sich im allgemeinen nach folgendem Schema vollzieht:



so auch bei Ketodicarbodicarbonsäuren, es entstehen demnach an Stelle der methylierten Pyrimidine carboxylierte oder in der Seitenkette carboxylierte Verbindungen. So aus Oxalessigester, $\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \dot{C}O.CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$, die Phenyloxypyrimidincarbonsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}N{=}C.OH\\ \rangle C\\ N{-}C.COOH\end{matrix}$, aus Acetylbernsteinsäure, $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.COOH\\ \dot{C}H_2.COOH\end{matrix}$, die Phenylmethyloxypyrimidinessigsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ \rangle C.CH_2.COOH\\ N{-}COH\end{matrix}$ etc. Daneben sind zuweilen auch die ersten Einwirkungsprodukte isoliert worden, z. B. beim Oxalessigester die Verb. $C_6H_5.C\begin{matrix}NH.CO.CH_2\\ NH \quad \dot{C}O.COOC_2H_5\end{matrix}$, ferner entstehen zuweilen andere Benzamidinverbindungen. Aus Diacetbernsteinsäureester entsteht ein einfaches Pyrimidin, kein Dipyrimidin; ein solches entsteht aber aus Succinylobernsteinsäureester und 2 Mol. Amidin. Seiner anthracenähnlichen Struktur halber



wird es als *Antetrazin* (I) bezeichnet. Mit einem Molekül Amidin liefert der Succinylobernsteinsäureester die Verb. (II), welche ein hydriertes *Chinazolin* (vgl. S. 977) darstellt.

I. *Oxalessigester und Benzamidin.* Nach mehrtägigem Stehen mit Natronlauge entsteht *Äthoxalylacetylbenzamidin*, $C_6H_5.C<\begin{matrix}NH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$, F. 180° u. Zers., l. in Aceton, und das Benzamidin der *Phenyloxypyrimidincarbonsäure*, $C_6H_5.C<\begin{matrix}N{=}C.CO.NH.C.C_6H_5\\N{-}COH\end{matrix}>CH$ $\dot{N}H$, F. 263° unter Zersetzung, unl. in Aceton. Beide Körper gehen durch Natronlauge in *Phenyloxypyrimidincarbonsäure* (l. c.) über.

II. *Acetylmalonsäure und Benzamidin.* Hier entsteht keine Carbonsäure, da die Carboxylgruppe gleich abgespalten wird, sondern nur das früher beschriebene *Phenylmethyloxypyrimidin.*

III. *Acetylbernsteinsäureester und Benzamidin.* Es entsteht *Phenylmethyloxypyrimidinessigester*, F. 178°, wl. in W., ll. in A., Ä., Aceton, daraus *Phenylmethyloxypyrimidinessigsäure* (s. o.), Nadeln aus A., F. 259°, unter Zers., wl. in W. Als Nebenprod. wird *Succinbenzimid*, $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>N<\begin{matrix}C.C_6H_5\\\|\\NH\end{matrix}$, gewonnen, F. 212°, kl. in k. Aceton, wl. in Ä.

IV. *Acetylglutarsäureester und Benzamidin.* Man erhält *Phenylmethyloxypyrimidinpropionsäureester*. $C_6H_5.C<\begin{matrix}N{=}C.CH_2\\N{-}C.OH\end{matrix}>C.CH_2.CH_2.COOH$. Nadeln, F. 145°, l. in Aceton u. daraus *Phenylmethyloxypyrimidinpropionsäure*, F. 215°, kl. in W., A. etc.

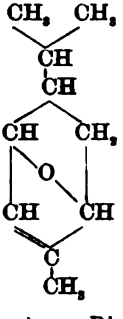
V. *Diacetbernsteinsäureester und Benzamidin.* Neben *Phenylmethyloxypyrimidinessigsäureester* (siehe oben) entsteht *Phenylmethylacetonyloxypyrimidin*, $C_6H_5<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\N{-}C.OH\end{matrix}>C.CH_2.CO.CH_3$, Nadeln, F. 225°, wl. in k. A., zll. in h. A. Intermediär wird $C_6H_5.C<\begin{matrix}N{-}C{-}CH_2\\N{=}C.OH\end{matrix}>{-}CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$ entstehen, aus welcher Verb. z. Tl. die Acetyl-, z. Tl. aber die Carboxylgruppe abgespalten wird.

VI. *Succinylobernsteinsäureester und Benzamidin* (vergl. oben). *Dihydrodiphenyldioxyantetrazin*, $C_{22}H_{16}N_4O_2$, Nadeln, zl. in h. W.; *Tetrahydrophenyloxyketochinazolin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, Nädelchen aus A., F. 272°, swl. in k. A.

VII. Oxybutyramidin mit Acet- u. Benzoylessigester. Es entsteht *Oxyisopropylmethyloxypyrimidin*, $(CH_3)_2$:C(OH).C$<\begin{matrix}N{-}C.CH_3\\N{-}COH\end{matrix}>CH$, Nadeln aus Aceton, F. 98°, und *Oxyisopropylphenyloxypyrimidin*, $(CH_3)_2$:COH.C$<\begin{matrix}N{-}C.C_6H_5\\N{-}C.OH\end{matrix}>CH$. Prismen aus A., Bzl. oder Aceton, F. 198°, wl. in W., sonst bis auf PAe. ll. (B. **22**. 2609—26. 28/10. [14/10.].) WAGNER.

O. Wallach und **Alex. Otto**, *Zur Kenntnis der Terpene. XIII. Abhandlung. Über eine mit Campher isomere Verbindung.* Bei der Darst. von Pinennitrosochlorid erhält man als Nebenprod. ein Gemenge von *Cymol* und von *Pinol*, $C_{10}H_{16}O$, welch' letzteres mit Campher isomer ist. Diese Nebenprodd. entstehen sowohl bei Anwendung von Amylnitrit, als auch Äthylnitrit, und wird letzteres besonders empfohlen. Zur Darst. des Pinols wird das sich aus dem Rk.-Gemisch (Terpentinöl, Eisessig u. Äthylnitrit) abscheidende Pinennitrosochlorid abfiltriert, das Filtrat mit Wasserdämpfen übergetrieben u. s. w. und aus der Fraktion zwischen 182—188° mittels Brom das Pinoldibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$ (F. 94°, K. 143—144° bei 11 mm Druck, rhombisch) gewonnen. Nach Entfernung des Pinols läßt sich das Cymol (K. 175—176°) durch

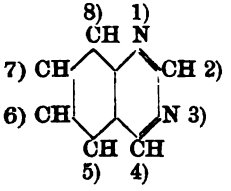
Destillation mittels Wasserdämpfen erhalten. Alkoh. Kali setzt das *Pinol*, $C_{10}H_{16}O$ (K. 183—184°, D^{20}. 0,953; Brechungsexponent bei 20° $n_D = 1{,}46949$), aus dem Dibromid zum Teil in Freiheit. Gegen Säurechloride, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Schwefelwassertoff verhält sich Pinol indifferent; mit 1 Mol. Brom, mit Halogenwasserstoffsäuren und mit Nitrosylchlorid verbindet sich dasselbe leicht, so daſs diese Verb. wohl eine Äthylenbindung und ein mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpftes Sauerstoffatom besitzt. Kaliumpermanganat oxydiert Pinol leicht zu Kohlensäure, Oxalsäure und Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$ (F. 175—176°; auch bei der direkten Oxydation des Pinoldibromids entsteht Terebinsäure, so daſs es scheint, als ob die bei der Oxydation von Pinen auftretende Terebinsäure sekundär aus primär entstandenem Pinol hervorgeht. Aus dem Verhalten bei der Oxydation ergiebt sich für das Pinol die Formel:



wobei angenommen wird, daſs die Oxydation bei der doppelten Bindung einsetzt. — Vorwiegend entstand bei Einwirkung alkohol. Kalis auf Pinolbromid der *Pinolglykoläther*, $C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$ (F. 52—53°, Nadeln, l. in A. und Ä.), indem die Bromatome direkt durch die Äthoxylgruppe ersetzt wurden. — Derivate des Pinols: *Pinolnitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}O.NOCl$ (F. 103°, krystallinisch), welches mit Basen leicht Nitrolamine liefert, z. B.: a. *Pinolnitrolamin*, $C_{10}H_{16}O.NO.NH_2$ (K. ca. 129—130° bei 14 mm, Fl.), mittels alkoh. Ammoniak; b. *Pinolnitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}O.NO.NC_5H_{10}$ (F. 154°, krystallinisch); c. *Pinolnitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{16}O.NO.NHC_7H_7$ (F. 135—136°, glasglänzende, bald undurchsichtige Prismen); d. *Pinolnitrolanilin*, $C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_6H_5$ (F. 174—175°, Blättchen); e. *Pinolnitrol-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_{10}H_7$ (F. 194—195°, krystallinisch, dessen Lsgg. fluoreszieren, und welches die erste synthetisch dargestellte, dem Chinin isomere Base ist. (A **253**. 249—67. 12/9. Bonn. Chemisches Univers.-Laborat.) WACHTER.

Hermann Rabe, *Ein Beitrag zur Kenntnis der β-Oxynaphtoësäure.* (Diss. Berlin. [30/7.] Lab. Techn. Hochschule. — C. **89**. I. 429.) PROSKAUER.

C. Paal u. **M. Busch**, *Synthese von Chinazolinderivaten.* Als Chinazoline werden bekanntlich die Derivate der Verb.:

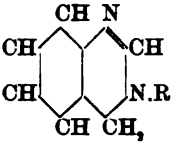


bezeichnet (vgl. S. 975). Derartige Körper entstehen, wie Vff. fanden, aus o-Nitrobenzylchlorid mit den Na-Verbb. formylierter aromatischer Basen. Nach:

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2Cl} + NaN{<}^{CHO}_{R} = C_6H_4{<}^{NO_2\ \ CHO}_{CH_2-N-R} + NaCl,$$

entstehen zuerst *o-Nitrobenzylaminderivate*, dann nach Reduktion aus diesen nach:

$$C_6H_4{<}^{NO_2\ \ CHO}_{CH_2-N-R} + 3H = \text{[Chinazolin]} + 3H_2O$$

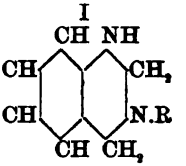


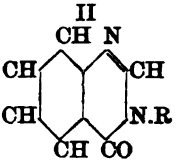
Derivate eines Dihydrochinazolins.

Die intermediär entstehenden o-Amidoderivate sind nicht isolierbar. Nur die Na-Verbb. formylierter, nicht aber acetylierter Basen reagieren glatt mit o-Nitrobenzylchlorid.

Die Bezeichnung der isomeren Chinazolinderivate geschieht durch Zahlen (vgl. die Formel). Die aus Formanilid, o- u. p-Formtoluid dargestellten Dihydrochinazo-

line lassen sich zu Tetrahydrochinazolinen (I) reduzieren u. zu Ketochinazolinen (II) oxydieren.





o-Nitrobenzylformanilid, $C_{14}H_{12}N_2O_3$, gelbliche Nadeln, monosymm. 0,5477 : 1 : 1,085, β 69°7′, F. 77°, unl. in W., sonst ll., auch aus o-Nitrobenzylanilinin (H. II. 353) und konz. Ameisensäure darstellbar; *3(n-)Phenyldihydrochinazolin*, $C_{14}H_{12}N_2$, sechsseitige Tafeln aus Ä.-Lg., F. 95°, kl. in W. und Alkali, ll. in Mineralsäuren, A., Ä., CS_2, Chlf., Bzl., weniger in Lg., zerfällt bei Destillation über Zn-Staub in Anilin und Benzonitril; Chlorhydrat, $C_{14}H_{12}N_2.HCl + 2H_2O$, Nadeln aus W., F. 80° (wasserfrei 221°) ll. in h. W. und A., unl. in Ä., Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}N_2).H_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen aus A., F. 208°; Sulfat, $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$, Nadeln aus W., F. 79° (wasserfrei 140—143°); Zinndoppelsalz, $C_{14}H_{12}N_2.HSnCl_3$, Nadeln oder Blättchen, F. 130—134°, zl. in h. W., leichter in alkoh. Salzsäure. Jodmethyl führt die Base in zwei Jodmethylate, $C_{14}H_{14}N_2$ (Prismen F. 180° und Nadeln F. 170°), ferner in ein Perjodid, $C_{14}H_{12}N.CH_3J.J$, gelbe Blättchen, F. 157°, über, mit $KMnO_4$ entsteht *3(n-)Phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2O$, Blätter aus A., rhombisch 2,4228 : 1 : 3,2742, sll. in Bzl., Chlf., A. und Ä., $C_{14}H_{10}N_2O.HCl$, Blättchen, F. 213 bis 214°, wl. in k. A. und h. W., kl. in k. W., $(C_{14}H_{10}N_2O)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln aus h. A., F. über 300°; *3(n-)Phenyl-4-ketohydrazodihydrochinazolin*, $C_{14}H_{12}N_2$, aus der Ketobase und Hydrazin (vgl. CURTIUS **89**. II. 686), Nadeln aus A., F. 204°, ll. in Chlf., Bzl., A., weniger in Ä. und Lg. Reduziert man die Dihydrobase mit A. und Na, so entsteht *3(n-)Phenyltetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{14}N_2$, Nadeln aus A., F. 117°, zll., schwächere Base als die Dihydroverb., giebt eine Nitrosoverb.

o-Nitrobenzylform-p-toluid, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, gelbliche Nadeln aus Ä., F. 79°, ll., auch aus Nitrobenzyl-p-toluidin (H. II. 353) leicht erhältlich, *3(n-)p-Tolyldihydrochinazolin*, $C_{15}H_{14}N_2$, Blätter aus Ä., F. 120°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., weniger in Lg., $C_{15}H_{14}N_2.HCl + 2H_2O$, Nadeln, F. 85° (wasserfrei 251°); $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen, l. in alkoh. Salzsäure, F. 216°; $C_{15}H_{14}N_2.HSnCl_3$, weiße Nadeln, wl. in h. W., zl. in h. A., F. 165°, durch Jodmethyl wird ein Perjodid (grüne Nadeln, F. 150°) u. ein Jodmethylat, $C_{15}H_{14}N_2.CH_3J$ (Nadeln, F. 186°), gebildet, durch $KMnO_4$ entsteht *3(n-)p-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{15}H_{12}N_2O$, Blätter aus verd. A., Nadeln aus Ä., F. 146°, wl. in h. W., sonst ll., $C_{15}H_{12}N_2O.HCl$, Nadeln, F. 213—214°, wl. in h. W., zll. in A., $(C_{15}H_{12}N_7O)_2H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen, unl. in A., l. in alkohol. Salzsäure. Bei der Bildung der Ketoverb. wird ein Teil zu *p-Ketodihydrochinazolylbenzoësäure*, $C_8H_5N_2O.C_6H_4.COOH$, Nädelchen aus A., F. über 320°, wl., $C_{15}H_9N_2O_3Ag$, flockiger Nd., *3(n-)p-Tolyltetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{16}N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 127°, ll. in Chlf. und Bzl., weniger in A. und Ä., giebt ein Nitrosamin.

o-Nitrobenzylformo-o-toluid, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, Nadeln aus verd. A., F. 76°, *3(n-)o-Tolyldihydrochinazolin*, $C_{15}H_4N_2Cl$, Öl, $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2PtCl_6$, orangegelbe Nadeln aus alkoh. Salzsäure, F. 210°, das Chlorhydrat ist amorph. (B. **22**. 2683/2702. 28/10. [16/10.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hermann Stillmark, *Über Ricin*. Das giftige Prinzip der Ricinussamen ist das Ricin, ein Eiweifskörper, eine sog. Phytalbumose, welche zu der Gruppe der ungeformten Fermente gehört. Durch Kochen verliert das Ricin sofort seine Wirkung, trockene Hitze verträgt es mehr. Zu seiner Darst. erschöpft man frische Ricinussamen mit 10%iger NaCl-Lsg. u. sättigt die filtrierte Fl. mit $MgSO_4$ u. Na_2SO_4 bei Zimmer-

temperatur. In der Kälte krystallisieren die beiden Salze aus, u. aufserdem entsteht ein von den Krystallen leicht trennbarer, weifser Nd., welcher der Dialyse unterworfen wird (stets unter Anwendung niedriger Temperaturen, da sonst Fäulnis eintritt). Der im Dialysenschlauch verbleibende Rückstand wird im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet, wobei das Ricin als weifses, noch mit 10—20% der Sulfate vermengtes Pulver erhalten wird. Seine Haltbarkeit in Substanz ist eine sehr grofse, am besten löst es sich in 10%iger NaCl-Lsg. Es scheint übrigens, als ob in den Samen vieler Spezies von Ricinus, in den Samen von Croton Tiglium u. Jatropha Curcas giftige Eiweifskörper vorhanden sind, welche sich sehr ähnlich verhalten, vielleicht sogar miteinander identisch sind. Nicht gering sind übrigens die Gefahren, welche in Ländern, wo Ricinusölfabriken existieren, aus den Bergen von Ricinuspreſslingen, die täglich produziert und unbeachtet gelassen werden, erwachsen können. Man verwendet sie zwar meist zur Düngung und Feuerung, jedoch ist es immer gefährlich, wenn ein Gift, welches stärker als Arsenik wirkt, dabei absolut geschmacklos ist und in der Leiche nicht nachgewiesen werden kann, jedermann spottbillig zugänglich ist. (Arb. pharmakol. Inst. Dorpat; PCH. **30**. 650—51. 31/10.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Mittel gegen die Fäulnis von Leichen. Dasselbe soll die Fäulnis während der warmen Jahreszeit auf einige Tage aufhalten. Es besteht aus 4 g Quecksilberchlorid, 10 g Chlornatrium, 100 g Phenol, 500 g A. und 2 l W. Man bringt in die Höhlung des Unterleibes und der Brust je $^1/_2$ l der Lsg., wäscht den Körper damit und verschliefst alle natürlichen Öffnungen mit Wattpfropfen, die mit der Lsg. getränkt sind. Zwei- bis dreimal am Tage werden die Waschungen wiederholt. (JPCh. [5.] **20**. 352. 15/10.) SACHSSE.

Renk, *Gutachten, betreffend die Kanalisierung der Residenzstadt Schwerin.* Das Gutachten beantwortet eine Anfrage der Stadt Schwerin, ob es zulässig sei, die Hauptmasse der zu erwartenden Kanalwässer ohne weitere Vorkehrungen in den grofsen Schweriner See einzuleiten, oder ob dies erst nach vorgenommener Reinigung geschehen dürfe, bezw. welche Reinigungsmethode in letzterem Falle etwa als besonders zweckentsprechend empfohlen werden könne. — Es werden die Resultate der Lokalbesichtigung und der Analysen von verschiedenen dabei in Frage kommenden Wässern mitgeteilt und das Gutachten schliefslich in folgende Sätze zusammengefafst: Die Abwässer aus dem grofsen System des Kanalnetzes von Schwerin dürfen prinzipiell nur in gereinigtem Zustande in den grofsen Schweriner See eingeleitet werden. Mit Rücksicht jedoch auf die Neuheit der Reinigungsverfahren und die örtlichen Verhältnisse, besonders die Gröfse des Sees kann eine Frist von 2 Jahren zwischen Vollendung der Kanalisation und Einführung der Reinigung zugestanden werden, um die Möglichkeit zu schaffen, das beste Verfahren auszuwählen. Sollten jedoch innerhalb dieser Frist Mifsstände irgend welcher Art unerwartet auftreten, so müfste mit Feststellung dieser die Reinigung der Kanalwässer sofort in Angriff genommen werden. (AGes. **5**. 395—405. Oktober. [9/7.] Berlin.) PROSKAUER.

Renk, *Gutachten, betreffend Reinhaltung des Kötschaubaches bei Pössneck.* Dasselbe behandelt einen Entwurf, welcher zur Reinigung des durch die Abgänge der gewerblichen Anlagen in dem Fabrikstädtchen Pössneck hochgradig verunreinigten Kötschaubaches dem Gesundheitsamt vorgelegt worden war und der Hauptsache nach darin bestand, die Fabrikabwässer vor ihrer Einführung in den Bach in einer eigenen Rohrleitung abzufangen und in dieser weiter zu führen, worauf die gesammelten Abgänge an einem Punkte unterhalb Pössnecks gereinigt u. dann erst das gereinigte Abwasser der Kötschau zugeführt werden soll. (AGes. **5**. 406—9. Oktober. [1/6.] Berlin.) PROSKAUER.

Renk, *Gutachten, betreffend die Kanalisierung von Altenburg.* In diesem Gutachten werden die Fragen beantwortet, ob es zulässig sei, die flüssigen Abgänge aus den Wasserklosets, die mit W. verd. Abflüsse aus den Pissoirs und die Stallwässer in das städtische Kanalnetz einzuleiten, und ob die Anbringung von Lüftungsröhren zur Erzielung genügender Ventilation im Kanalnetz notwendig sei. (AGes. 5. 510—13. Oktober. [9/12. 88.] Berlin.) PROSKAUER.

Renk, *Gutachten, betreffend die Verunreinigung der Wakenitz, Trave und des Stadtgrabens bei Lübeck.* Das Gutachten erörtert die Verunreinigung und die Verschlammung der genannten Flufsläufe und kommt zu dem Schlusse, dafs daran die Einleitung der Sielwässer u. das Vorkommen der Wasserpest oberhalb Lübeck Schuld sei. (AGes. 5. 414—22. Oktober. [7/7. 88.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Reuss, *Chemie der Konservenfabrikation.* Nach BECKURTS (89. II. 540) besteht der moiréeartige Beschlag im Inneren von Konservenbüchsen aus Schwefelzinn. Er derselbe beweist dies, indem er die, solchen Beschlag zeigenden Blechstücke mit Schwefelammonium erwärmt u. aus der Lsg. des sulfozinnsauren Ammons den Beschlag durch Säurezusatz wieder fällt. Diese Beweisführung ist indes nicht zutreffend, da metallisches Zinn in Schwefelammonium l. ist, und die Löslichkeit in dem vorliegenden Falle noch durch die grofse Verteilung des Zinns auf der Fläche begünstigt wird. Als weiteren Beweis, dafs der Beschlag Schwefelzinn sei, führt BECKURTS an, dafs er, mit Watte abgerieben und diese mit verd. Salzsäure erwärmt, ein Gas entwickelt, welches mit Silberlsg. getränktes Papier unter Bildung von $Ag_2S.2AgNO_3$ gelb färbt. Vf. weist nun nach, dafs diese Erscheinung nicht nur von H_2S, sondern auch von SbH_3, PH_3 und AsH_3 gezeigt wird. Da nun kein technisch verwendetes Zinn frei von Sb und As ist, selbst unser chemisch reinstes Zinn noch hinreichende Spuren davon enthält, um deren H-Verbb. auf Silbernitratpapier färbend einwirken zu lassen, so kann diese von BECKURTS für H_2S in Anspruch genommene Rk. bei keinem Zinn ausbleiben. Auch durch mit Bleiessig benetzte Papiere kommt man nicht zum Ziele weil auch hier selbst mit chemisch reinem Zinn wenigstens Gelbfärbung des Papieres eintritt. Auch die Angabe von BECKURTS, das Schwefelzinn mit verd. HCl zu zerlegen, ist aus naheliegenden Gründen verdächtig. Mit konz. offizineller 25%ig. HCl erreicht man die Umsetzung des Schwefelzinns in Zinnchlorür und H_2S in genügender Menge sehr bald, auch noch mit 12%ig. HCl in etwas längerer Zeit.

Eine einwurfsfreie Methode zur Nachweisung und Bestimmung des Schwefelzinns im Moiréebeschlage der Weifsblechbüchsen ist folgende: Man streut auf die beschlagene Metallfläche reines, trocknes Na_2CO_3 und reibt mit Watte oder besser mit Filtrierpapier, wodurch man rasch blanke Zinnfläche und mit dem Beschlage behafteter kohlensaures Natron erhält, welches man mit reinem Natronsalpeter schm. Die Schmelze laugt man aus und wäscht mit W., dem $^1/_3$ Vol. A. zugesetzt ist. Das Filtrat enthält den vorhanden gewesenen Schwefel als schwefelsaures Natron. Die Moiréebildung im allgemeinen ist eine bei allen Konserven rein pflanzlichen Ursprunges beobachtete Erscheinung, die sich aus der schwach sauren Rk. der Pflanzensäfte erklärt. Die Gröfse der im Pflanzenkörper vorhandenen Menge freier Säure wird bedingt: 1. durch die Art. Sie ist bei Citronen, vielen Beerenfrüchten etc. beträchtlich, bei Spargel erheblich, bei Erbsen gering und bei manchen Pilzen fast verschwindend; 2. durch die Witterungs- und örtlichen Verhältnisse. Deshalb werden die Weifsblechbüchsen für gewisse Früchte mit einer Lackschicht ausgekleidet, deshalb ist die Moiréebildung bei Spargel gröfser, als bei Erbsen, und am geringsten bei Pilzkonserven. Die freien organischen Säuren greifen nun, begünstigt durch die hohe Temperatur und den Druck beim Sterilisieren in der geschlossenen Büchse, ferner durch die lange Dauer der Einw. die Zinnfläche an und bilden die Moirée genau in derselben Weise, wie sie durch Mineralsäuren hergestellt wird. Der dunkele Beleg wird somit in den meisten Fällen nur aus Zinnkryställchen gebildet, kann aber auch

Schwefelzinn enthalten, wenn der Inhalt der Büchsen einmal in Zers. geraten ist. (ChZ. **13**. 1428—29. 26/10.) SACHSSE.

Oskar Schulz, *Kurze Anleitung zu hygienischen Untersuchungen.* Die Anleitung bildet den II. Anhang von J. ROSENTHAL's „Vorlesungen über die öffentliche und private Gesundheitspflege" (Erlangen), und beschreibt die Methoden der Unters. der Grundluft, der Atmosphäre, auf H_2S u. CO im Blut, der Luft im Wohnräumen, der Gespinnstfasern, einiger Nahrungs- und Genufsmittel, des Wassers und von Gebrauchsgegenständen. Die letzten drei Kapitel handeln über gewerbliche Gifte u. bakteriologische Unterss. und schliefslich folgen einige Tabellen. (Ergänzungsheft zu ROSENTHAL's Vorles. 1—67. Erlangen 1890.) PROSKAUER.

Schmidt-Mühlheim, *Vorschläge zur Herstellung künstlicher Muttermilch.* Zwischen der Frauen- und Kuhmilch besteht der fundamentale Unterschied, dafs die erstere ein eiweifsarmes (ca. 1%), salzarmes (0,25%) und milchzuckerreiches (6 - 8%), die Kuhmilch ein eiweifs- und salzreiches, aber milchzuckerarmes Nahrungsmittel vorstellt. In der Frauenmilch ist das Nährungsverhältnis von 1 : 10, in der Kuhmilch von 1 : 3 (N-haltige : N-freien Nährstoffen) vorhanden. Die Mittel, welche man zur Verbesserung der Kuhmilch empfohlen hatte, haben mehr eine Herabsetzung des Eiweifsgehaltes, als eine angemessene Vermehrung der N-freien Nährstoffe im Auge gehabt. Man erhält aber eine Milch mit dem der Frauenmilch gleichen Nährstoffverhältnis, wenn man die Verdünnung der Kuhmilch mit einer Milchzuckerlsg. vornimmt. 1 Vol. einer Kuhmilch mit 3% Eiweifs, 3,6% Fett, 4,8% Milchzucker und 0,7% Asche mufs, z. B. um das obige Verhältnis zu erreichen, mit 2 Vol. einer 11—12%ig. Milchzuckerlsg. versetzt werden. Hierfür mufs ein mehrmals umkrystallisierter Milchzucker genommen und die so behandelte Milch sterilisiert aufbewahrt werden. (ApZ. **4**. 959—61. 11/9. Wiesbaden.) PROSKAUER.

Kratschmer u. **Niemitowicz**, *Über eine eigentümliche Brotkrankheit.* Die in Wien häufig beobachtete Verderbnis des Grahambrotes bestand im Auftreten einer bräunlichen, klebrigen, fadenziehenden M. im Innern, welche durch den Bacillus mesentericus vulg., einer Bacillenart, die sich auch auf Kartoffeln findet, hervorgerufen wurde. Wurde Brot mit diesem Bacillus geimpft, so konnten die nämlichen Veränderungen hervorgerufen werden, wenn der Brotteig alkal. Rk. besafs, einen gewissen Wassergehalt hatte, sehr porös und bei gelinder Wärme gebacken worden war. Die Beimischung von Kartoffelmehl zum Brotmehl vermag die genannte Krankheit herbeizuführen. (Cm. **27**. 727—28. Lab. d. k. k. Milit.-San.-Comité's.) PROSKAUER.

G. Ambühl, *Auszug aus dem Analysenbericht über Nahrungsmittel aus dem Kanton St. Gallen für 1888.* Aufser über die gewöhnlichen Verfälschungen von Milch und Butter berichtet Vf. auch über die jetzt in Amerika so häufig ausgeführte Verfälschung des Schweineschmalzes. Während man sich früher nur damit begnügte, dem Schmalze 15—20% W. zuzusetzen, bedient man sich heute des Baumwollsamenöles, welches noch einen Zusatz von dem bei der Margarinfabrikation abfallenden Stearin erhält. Die Firma ARMOUR & Co. produziert jährlich 270000 Ztr. „raffiniertes Schweineschmalz", wozu sie 120000 Ztr. Cotonöl und 30000 Ztr. Stearin benutzt. Dieses Kunstprod. trägt auch die Bezeichnung „reines raffiniertes Schmalz". Von 17 durch die Sanitätskommission von Wattenwill untersuchten Proben amerikanischen Schweineschmalzes erwiesen sich 8 als mit Baumwollsamenöl verfälscht, und unter 77 Proben, die von der Sanitätskommission in St. Gallen aus dem Kleinhandel bezogen waren, waren 43 in gleicher Weise verfälscht. Hier würde also ein Einfuhrverbot am Platze sein; die Methoden zur Erkennung von Baumwollsamenöl im Schmalz sind zuverlässig, und können auf den Zollämtern ausgeführt werden. (RFa. **3**. 6. bis 7. Aug.) PROSKAUER.

Adolf F. Jolles, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Molkereiprodukte in bezug auf ihre Zusammensetzung, Verfälschungen und den Nachweis der*

letzteren. Dieser Aufsatz (Forts. v. **89**. II. 807) bespricht die Butter und Kunstbutter und enthält nur eine zusammenfassende Darlegung bekannter Thatsachen. (ZNH. **3**. 169—70. 189—91. Wien.) PROSKAUER.

Niederstadt, *Fälschungen von Nahrungsmitteln in Hamburg.* „Cognac-Façon" wird aus einer Essenz und Trestern unter Zusatz von rektifiziertem Kartoffelbrennwein bereitet. Dieses Prod. ist für den Export nach überseeischen Ländern bestimmt. Der Cognac enthält bald mehr, bald weniger Amylalkohol. Der aus Moselwein hergestellte „Mosel-Cognac" wird durch A. aufgebessert. Die echten Cognacsorten enthalten in ihrer Asche 0,016—0,025% P_2O_5. Letzteres fehlt bei den Nachahmungen. Amylalkohol konnte in allen französischen und rumänischen Cognacsorten auch gefunden werden; so z. B. enthielt der teure Cognac von Hennesy davon 0,005%. Spanischer Cognac macht hierin eine Ausnahme. Deutscher Cognac der Exportgesellschaft in Köln enthielt 50% A. und 0,025% Asche. (RFa. **3**. 39—40. 15/19. Hamburg.) PROSKAUER.

St. Ferrand, *Gefälschter Safran.* Der fragliche Safran enthielt 26% Asche, welche meist aus Bariumsulfat bestand, aufserdem 11—12% Honig und einen Farbstoff, wahrscheinlich einen Azofarbstoff. (RFa. **3**. 42—43. Okt. Lyon. Soc. Pharmac.) PROSKAUER.

Van Hamel Roos, *Gefährliche Fälschungen von Zuckerwerk.* Vf. berichtet über die Unterss. von gefärbtem Zuckerwerk, wobei er Bleichromat konstatieren konnte. Es scheint dieser Farbstoff für die Bäckerei in Holland eine grofse Verbreitung gefunden zu haben, ebenso auch Gummigutt. (RFa. **3**. 43—44. Okt.) PROSK.

Agrikulturchemie.

O. Kellner und **Y. Mori,** *Zusammensetzung, Behandlung und Anwendung von Fäkalien als Dünger.* Die Bestandteile der Fäkalien hängen von der Nahrung ab, und da sich die gewöhnliche japanische Ernährung vielfach von der in anderen Ländern unterscheidet, erschien eine Untersuchung der Ausscheidung verschiedener japanischer Volksklassen von Interesse. Untersucht wurden I. Fäkalien von Landleuten, II. von Stadtbewohnern, III. aus Häusern der mittleren Klasse, IV. von Soldaten, deren Ernährung mehr der europäischen ähnlich ist.

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	952,9	953,1	945,1	944,1
Organische Stoffe . . .	30,3	31,8	38,9	40,7
Asche	16,8	15,1	16,0	15,2
Stickstoff	5,51	5,85	5,70	7,96
Kali	2,95	2,88	2,40	2,07
Phosphorsäure	1,16	1,33	1,52	2,97
Kochsalz	11,60	9,06	9,99	8,37.

Ein Vergleich mit der für europäische Ausleerungen gegebenen Zus. lehrt, dafs die Fäkalien von Leuten mit der gewöhnlichen japanischen Ernährung verdünnter sind. Dazu kommt, dafs die grofse Menge Kochsalz, die der Japanese zu sich nimmt, auch eine stärkere Harnabsonderung und Verdünnung bewirkt.

Da Fäces und Urin zuweilen getrennt als Düngung verwendet werden, so wurden noch untersucht: I. Fäces in Mischung mit wenig Urin aus Bauernhäusern, II. Bauernurin, III. Stadtbewohnerurin, zum Vergleiche IV. Fäces, und V. Urin europäischen Ursprunges.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	885,80	969,70	967,70	772,00	963,00
Organische Stoffe . .	95,80	14,00	18,60	198,00	24,00
Asche	18,40	16,30	13,70	30,00	13,00
Stickstoff	10,37	4,20	5,70	10,00	6,00
Kali	3,39	2,84	1,37	2,50	2,00
Phosphorsäure . . .	3,60	0,55	0,44	10,90	1,70
Kochsalz	6,10	12,98	11,42	0,66	8,24.

Der Japaner läfst die Exkremente eine Gärung durchmachen, wobei ein Verlust an NH_3 stattfindet. Immerhin bewahrt der Japaner die fraglichen Stoffe noch weit sorgfältiger, z. B. in grofsen, glasierten, irdenen Gefäfsen, Ölbehältern etc. auf, als der Europäer. Der Verlust an N infolge der Gärung, welche gewöhnlich keine drei Wochen dauert, ist bei der üblichen Art der Aufbewahrung jedenfalls nicht höher, als auf 3—4% zu veranschlagen, also so gering, dafs irgend welche Bindemittel für Ammoniak, wie Gips, nicht durchaus nötig sind. Zu empfehlen wäre, den Luftzutritt möglichst zu hindern. Bei Anwendung des Fäkaldüngers ist behufs voller Ausnutzung des Stickstoffes noch eine Beigabe leicht löslicher Phosphorsäure notwendig. (Bied. **18**. 601—6. Sept.) Sachsse.

L. F. Nilson, *Düngungsversuche mit Feldspat, löslichen Kalisalzen und Thomasschlacke.* Vf. fand in der Smaländischen Moorerde oft genug grofse Feldspatstücke, die vollständig kaolinisiert waren, und betrachtet dies als einen weiteren Beweis für den auch von anderer Seite betonten günstigen Einfluſs der Humusstoffe auf die Verwitterung des Feldspates. Verss., die Wirkung des Feldspatpulvers als Kalidüngungsmittel festzustellen, ergaben negative Resultate, sowohl bei Kulturen in Quarzsand, als bei solchen in Moorböden zusammen mit Thomasschlacke und l. Kalisalzen. (Bied. **18**. 608—11. September.) Sachsse.

Paul Kulisch, *Gewinnung und Zusammensetzung von Torfdünger.* Der schon seit mehreren Jahren in der Lehranstalt für Obst- und Weinbau in Geisenheim angewandte Torfdünger hat sich sehr bewährt. Es scheint, dafs in älteren schwachtriebigen Weinstöcken das Holzwachstum und damit auch die Fruchtbarkeit in sehr günstiger Weise beeinfluſst wird. Der angewandte Torf mit 0,443% N, 0,043% P_2O_5 und 0,017% K_2O, aus Holland bezogen, wurde in den Stall gestreut, für jedes Tier durchschnittlich pro Tag 5,99 kg. Der Torf wurde vorher zu faustgrofsen Stücken zerkleinert. Die Tiere standen nicht auf einer hohen Schicht des Streumaterials, sondern es wurde nur immer so viel eingestreut, als nötig war, um die Tiere trocken zu stellen. Von jedem Tiere wurden pro Tag 44,75 kg frischer Dünger gewonnen, welcher in 18,84% Trockensubstanz 0,304% N, 0,124% P_2O_5, 0,565% K_2O enthielt. Der Torfverbrauch ist wesentlich höher als sonst üblich, was wohl darauf zurückzuführen ist, dafs die Streuungsart eine vollkommene Ausnutzung des Streumaterials nicht ermöglichte, und die Zerkleinerung des Torfes nicht hinreichend war. Übrigens vertrug der humusarme Boden der Anstaltsgrundstücke eine reichliche Zufuhr von Torf. Anhangsweise teilt Vf. noch die Analysen eines Schlachthausdüngers und eines Wollstaubes mit. Der erstere war unter Verwendung von Torf gewonnen worden: 20,6% Trockensubstanz, 0,79% N, 0,107% K_2O, 0,185% P_2O_5. Der Wollstaub enthielt 8,34% W., 6,74% Asche, 2,95% N. Derselbe war von einer süddeutschen Firma zu einem Preise angeboten worden, der das Doppelte des wirklichen Wertes betrug. (ChZ. **13**. 1429—30. 26/10.) Sachsse.

A. Pizzi, *Chemische Untersuchungen über den Boden der Trüffelbeete.* Vf. hat die chemisch-physikalische Unters. des Bodens zweier natürlicher Trüffelfelder in der Gegend von Reggio Emilia ausgeführt. (Staz. **17**. 5—9. Juli [9/7.].) Borntrager.

Th. Schlösing jun., *Über die Bodenluft.* Vf. setzt auseinander, welche Wichtigkeit für uns die Kenntnis der Zus. der Bodenluft hat, und kritisiert die früher in dieser Beziehung angestellten Verss. Bei aller Anerkennung derselben mufs doch zugegeben werden, dafs die früher zur Aufsammlung der Bodenluft angewandten Apparate einige Mängel gehabt haben, welche Vf. zu vermeiden sucht. Er beschreibt eine zu diesem Zweck von ihm angewandte Stahlröhre (10 mm äufseren Durchmesser und 1—2 mm lichte Weite), welche in den Boden gebohrt und dann mit einem Saugapparat verbunden wird. (Cr. **109**. 618—19. [14/10.*].) SACHSSE.

Th. Schlösing jun., *Über die Atmosphäre des Bodens.* Vf. hat eine grofse Anzahl von Bodenluftanalysen gemacht, deren Resultate er tabellarisch mitteilt. Wir sehen von der Wiedergabe dieser ausgedehnten Zahlenreihen hier ab, da sie im Grunde nichts Neues darbieten, denn die Zunahme der CO_2 mit der Tiefe und die Umkehrung dieser Erscheinung in manchen Fällen sind bekannte Thatsachen, ebenso wie die Erklärung derselben durch Witterungseinflüsse (Wind und Barometerstand) hinreichend oft besprochen worden ist. Dafs die Atmosphäre des Bodens auch in Bewegung und nicht im Ruhezustande sich befindet, wie Vf. als allgemeines Resultat seiner Arbeit hervorhebt, dürfte ebenfalls auf keiner Seite Widerspruch finden. (Cr. **109**. 673—76. [28/10.*].) SACHSSE.

H. Weiske u. **E. Flechsig**, *Versuche über die Wirkung des Alkohols bei Herbivoren.* Bei früheren Verss. hatte sich ergeben, dafs eine mäfsige Zugabe von A. (ca. 1 ccm A. pro 1 kg Lebendgewicht) zum Wiesenheu ohne jeden bemerkbaren Einfluſs auf den N-Umsatz im Organismus ist, wogegen gröfsere Beigaben von A. bei übrigens gleicher Fütterungsweise den Eiweifszerfall im Organismus steigern. Es sollte nun weiter ermittelt werden, ob auch bei Aufnahme eines sehr eiweifsreichen Futters mit nur wenig N-freien Nährstoffen, also bei sehr engem Nährstoffverhältnisse eine mäfsige Alkoholbeigabe sich wie oben angegeben verhält, oder ob dieselbe in diesem Falle, wo es an N-freien Nährstoffen mangelt, vielleicht ähnlich wie Kohlehydrate eiweifssparend zu wirken vermag. Aus den an einem Hammel angestellten Verss. geht hervor, dafs die Alkoholbeigabe (60 g A. mit destilliertem W. bis auf 1000 ccm verd.) auch bei einem proteïnreichen und kohlehydratarmen Futter mit sehr engem Nährstoffverhältnisse keineswegs eiweifssparend gewirkt, vielmehr den N-Umsatz gesteigert hat. Der Alkohol verhält sich demnach wesentlich anders als die N-freien Nährstoffe, welche unter den gleichen Umständen eine recht erhebliche Eiweifsersparung hervorzurufen und dadurch Eiweifsansatz im Körper herbeizuführen im stande sind. (JLw. **37**. 327—34. [Mai.] Breslau. Tierchem. Institut.) SACHSSE.

Patente.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, Grünau bei Berlin. *Trennung naphtalindisulfosaurer Salze.* Von den drei bei der Sulfurierung von Naphtalin nach EBERT und MERZ entstehenden Disulfosäuren ist das Kalksalz der β-Säure in gesättigter Kochsalzlsg. nahezu unl., dasjenige der α-Säure in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich bedeutend l. und dasjenige der ARMSTRONG'schen Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur zl. Die Trennung erfolgt nun in der Weise, dafs die Lsg. der Kalksalze des Sulfurierungsgemisches nach der Abscheidung des Gipses stark eingedampft und unter Zusatz von Kochsalz zum Sieden erhitzt wird. Hierbei bleibt das vorher ausgeschiedene β-Salz ungelöst; beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das α-Salz als dicker Krystallbrei aus. Aus den Mutterlaugen wird durch Eindampfen das Salz der ARMSTRONG'schen Säure gewonnen. (Pbl. **10**. 540; DRP. 48662 6/11. 88.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 24. 14. Dezember.

Organische Chemie.

O. Schulz, *Molekulargewicht der Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$.* Das Molekulargewicht wurde nach RAOULT in Benzollsg. bestimmt. Gefunden wurde für *Tiglinsäure* M = 186—195 (ber. für $C_5H_8O_2$: 100), für *Akrylsäure* M = 136—151 (ber. für $C_3H_4O_2$: 72), für *Ölsäure* M = 450—474 (ber. für $C_{18}H_{34}O_2$: 282.) (LCh. **14**. 29 bis 30. November. Laboratorium für organ. Chem. Böhm.-techn. Hochschule. Prag.) JANEČEK.

Freund, *Dissociation von Propyl-, Normal- und Isobutylchlorid.* Die Rk. mit Propyl- und mit Normalbutylchlorid verläuft regelmäfsig, indem die erwarteten Olefine, Propylen und Butylen entstehen. Anders verhält sich das Isobutylchlorid. Es liefert zwei Isobutylene, wobei interessant ist, dafs neben dem Butylen, $CH_3—CH_2—C—CH_2$, *Äthylvinyl*, $CH_3—CH_2—CH—CH_2$, entsteht, welche Thatsache eine Atomumlagerung anzeigt. (C. **7**. 333. Lemberg. V. Poln. Ärzte- und Naturforscherversammlung.) JANEČEK.

Radziszewski, *Über Oxalin- und Glyoxalinbasen.* Vf. teilt mit, dafs seine Ansichten über die Konstitution der Oxalin- und Glyoxalinbasen eine Stütze in deren physiologischen Eigenschaften finden. (Č. **7**. 333. V. Poln. Ärzte- u. Naturforscherversammlung.) JANEČEK.

Stanislaus Alberski, *Über die Einwirkung organ. Säuren auf Hydraxobenzol.* Dieselbe ist ganz analog der Einw. unorganischer Säuren; im einen und anderen Falle entstehen Di-p- und p-o-Benzidine. (Č. **7**. 331. V. Poln. Ärzte- und Naturf.-Versamml.) JANEČEK.

E. Bandrowski, *Über Azophenylene und Chinonimide.* Diese Verbb. entstehen nach Art der Chinone aus p-Amidophenolen u. Phenylo-p-diaminen. Es sind kryst. Körper von charakteristischen roten u. braunen Farben u. erinnern in ihrem Verhalten ganz und gar an Chinone. Durch Einw. von Anilin auf Chinonphenylimid und Azophenylen entsteht im ersten Falle *Dianilidochinonanil*, im letzteren *Azophenin*. Damit ist der Beweis geliefert, dafs Azophenin entsprechend der Auffassung von FISCHER und HEPP (**88**. 1505) nach der Formel $C_{30}H_{24}N_4$ zusammengesetzt ist. (Č. **7**. 331. Krakau. V. Poln. Ärzte- u. Naturf.-Vers.) JANEČEK.

Benedikt Kurilow, *Untersuchung der Terpene des Öles vom Harze der Pinus Abies.* Als Ausgangsmaterial diente zum Teil von FLAWITZKY, zum Teil vom Vf. aus dem Harze mit Wasserdampf destiliertes Öl von $\alpha_D = -11{,}96°$, $D^0_4 = 0{,}8775$, $D^{20}_4 = 0{,}8635$. Die fraktionierte Destillation, zuletzt über Na, gab zwei, dem K. nach dem Terpen und Isoterpen entsprechende Fraktionen. Die niedrigere Fraktion $C_{10}H_{16}$ zeigte K. = 155,9° bei 766 mm, $\alpha_D = -2{,}64°$, $D^0_4 = 0{,}8769$, $D^{20}_4 = 0{,}8600$, ihr kryst. Monochlorhydrat F. = 127°. Es lag somit inaktives, nur nicht ganz reines Terpen vor, was übrigens auch die Molekularbrechung $\frac{A-1}{D^{18}_4}P = 71{,}83$ (statt 69,24) bestätigte. Die dem Isoterpen entsprechende Fraktion zeigte K. = 170,3° bei 748 mm, $\alpha_D = -18{,}3°$, $D^0_4 = 0{,}8756$, $D^{20}_4 = 0{,}8634$, Molekularbrechung 72,81. Wenn auch

diese Eigenschaften mit den Angaben ATTERBERG's und TILDEN's über Sylvestren übereinstimmen, so wurde doch ein Dichlorhydrat vom F. = 49,5° statt 72—73° erhalten. Es ist somit auch hier wieder Beimischung des niedrig siedenden Terpens anzunehmen, wie ja auch FLAWITZKY auf die schwierige Trennung der Terpene und Isoterpene hingewiesen hat. Behufs Beischaffung reichlicheren Ausgangsmateriales griff Vf. nach aus käuflichem Harze von FLAWITZKY bereitetem Öle: $\alpha_D = -9{,}8°$, bei 17°. Beim Fraktionieren wurden vier Hauptfraktionen, die niedrigste $\alpha_D = -8{,}96°$ die höchste $\alpha_D = -19{,}3°$ erhalten, wobei ein inaktiver Rückstand zurückblieb. Jede weitere Destillation drückte die Drehung herab, doch war die Differenz stes geringer. Als aus 985 g Öl 400 g Destillat von $\alpha_D = -3°$ gesammelt waren, wurde dieses mit KOH erhitzt, das Filtrat über Na destilliert und neuerdings fraktioniert. Es wurde so endlich eine inaktive Fraktion vom K. = 157° bei 760 mm (korr.) $D^0_4 = 0{,}8750$, $D^{20}_4 = 0{,}8589°$, Molekularbrechung 71,48 erhalten. Letztere giebt gegen die theoretische eine Differenz von 2,24, einer doppelten Bindung entsprechend. HCl gab ein Monochlorhydrat vom F. 126,5°. Es lag also *inaktives Terpen* vor. Behufs Abscheidung des *Isoterpens* wurde die über 150° sd. Fraktion weiter fraktioniert, und wurden so 25 g eines zwischen 172—176° sd. Anteiles erhalten, der, über Na gereinigt, $\alpha_D = -40{,}6°$ gab. Die Analyse liefs bedeutenden Gehalt an Sauerstoffverbb. erkennen. Fortgesetztes Fraktionieren und wiederholtes Abkühlen auf −30° führte zu einer Fraktion vom K. = 176,7° bei 772 mm (korr.), $D^0_4 = 0{,}8676$, $D^{20}_4 = 0{,}8527$, $\alpha_D = -40{,}7°$, $[\alpha_D] = -47{,}5°$, $P\frac{A-1}{D^{18}_4} = 73{,}28$, somit Differenz 4,04, auf zwei doppelte Bindungen deutend. Das Dichlorhydrat schm. bei 48,5°. Die gefundenen Werte stimmen bis auf das Vorzeichen des Drehungsvermögens genügend mit dem von FLAWITZKY aus dem Rechtsterpen des russischen Terpentinöles mittels Hydratation und Dehydratation erhaltenen Rechtsisoterpen überein. Das Öl von Pinus Abies enthält somit aufser noch nicht untersuchten sauerstoffhaltigen Verbb. inaktives Terpen und Linksisoterpen. (Ž. **21**. 357—67. Univ. Kasan. FLAWITZKY's Laborat.)

JANEČEK.

Flavian Flawitzky, *Über das Rechtsterpen der Nadeln von der sibirischen Ceder (Pinus cembra L.).* Die völlige Übereinstimmung in den Eigenschaften und Umwandlungen des Rechts- und Linksterpens aus russischem und französischem Terpentinöle führte zu der Vermutung, dafs die beiden Terpene optisch symmetrisch seien, d. h. dafs ebenso wie bei den Weinsäuren die Rechtsdrehung des einen der Linksdrehung des anderen gleich sei. Die bisher beobachteten Drehungen scheinen dieser Auffassung freilich zu widersprechen, doch war das Rechtsterpen, worauf sich die Beobachtungen beziehen, einesteils durch trockene Destillation gewonnen, was die Drehung zu schwächen scheint, anderenteils aus russischem Harz, das möglicherweise weniger gleichartiges Terpen enthält, als das französische Terpentinöl. Zum Zwecke der Beischaffung verläfslichen Rechtsterpens wählte daher Vf. das Öl der Nadeln von Pinus cembra L., von ihm selbst aus frischen Nadeln mit Dampf destilliert. Die Ausbeute betrug 260 g Öl von 56 Pfd. Nadeln. Die Drehung betrug für 100 mm +29,1°, nach noch einmaliger Dampfdestillation über Pottasche zeigte eine Fraktion $\alpha_D = +34{,}9°$, eine zweite +28,9°. Durch oftmalige Fraktionierung, zuletzt über Na, gelang es, einen Körper vom K. = 156° (753,5 mm), D^0_4 0,8746, $D^{20}_4 = 0{,}8585$, $[\alpha]_D = 45{,}04°$, $\frac{A-1}{D}P = 71{,}55$ (theoretisch 69,24) zu erhalten, dessen Analyse und DD. auf $C_{10}H_{16}$ stimmten. Das Monochlorhydrat schm. bei 125°, zeigt $[\alpha]_D = 29{,}79°$, $\frac{A-1}{D}P = 80{,}50—80{,}63$ (ber. 80,06.) Das Bromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, krystallisiert auch bei −30° noch nicht, zeigt $D^4_0 = 1{,}5943$, $D^4_{20} = 1{,}5725$, $\alpha_D = +48{,}23°$, $[\alpha]_D = +30{,}5°$,

$[C_{10}H_{16}Br_2]_D = +90{,}28°$; aber schon Tags darauf war $\alpha_D = +46{,}7°$, und nach 13 Tagen nur noch $\alpha_D = +29{,}7°$. Für $\frac{A-1}{D}$ P ergab sich der Wert von 98,56 (ber. 98,74). In alkoh. Lsg. mit HCl behandelt, lieferte das Terpen ein krystall. Dichlorhydrat, und verhielt sich auch bei der Hydratation nach Art der Terpene aus russischem und französischem Terpentinöle. Die Drehung des Terpens von Pinus cembra L. $[\alpha]_D = +45{,}04°$ übersteigt nicht nur die vom Vf. für das aus französ. Terpentinöle erhaltene Terpen gefundene Drehung $[\alpha]_D = -43{,}36°$, sondern selbst den von BOUCHARD und LAFONT (Cr. **102**. 318) gefundenen Wert $[\alpha]_D = -44{,}95°$ für Terpen, das aus französischem Öle nach sechsmonatlichem Stehen mit Eisessig isoliert worden ist. Bis auf weiteres wäre also für die optisch symmetrischen Terpene vom K. = 156° der Wert von $[\alpha]_D = \pm 45°$ zu setzen. (Ž. **21**. 367—76. Kasan.) JANEČEK.

A. Ladenburg, *Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.* Die bisherigen synthetischen Verss. des Vf's. hatten ergeben: Bildung alkylierter Pyridine aus Pyridinbasen und Jodalkylen, Reduktion der Pyridine zu Piperidinen durch Na u. A., Bildung ungesättigter Pyridinbasen aus Aldehyden und substituierten Pyridinen, z. B.:

$$C_5H_4N.CH_3 + CH_3.CHO = C_5H_4N.CH_4 : CH.CH_3 + H_2O.$$

Nunmehr gelang die Vereinigung von Aldehyden u. substituierten Pyridinen ohne Wasserabspaltung, z. B.:

$$C_5H_4N.CH_3 + CH_3.CHO = C_5H_4N.CH_2.CHOH.CH_3.$$

Beschrieben werden die aus α-Pikolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd entstehenden Verbb., die Bedingungen für die Bildung werden aber nicht mitgeteilt.

Zur Nomenklatur bemerkt Vff., dafs er den Namen „*Alkin*", den er früher für tertiäre Basen, welche alkoholisches Hydroxyl enthalten, vorschlug, für alle derartigen Basen gebraucht wissen will. Gleichzeitig soll wie Carbinol die Gruppe C(OH), so Alkin die Cruppe CH_2OH bezeichnen, so dafs nur der Name des mit dieser verbundene Radikal vor das Wort Alkin gestellt wird. Also Trimethylinalkin (früher Dimethyläthylalkin) $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2OH$. Die oben erwähnten neuen Verbb. sind demnach *α-Pikolylalkin* u. *α-Pikolylmethylalkin*.

α-Pikolylalkin, $C_5H_4N.CH.CH_2OH$, farbloser Sirup, K. 25 $_{mm}$ 179°, ll. in W. u. A., wl. in Ä., nicht flüchtig mit Wasserdampf, D. 0° 1,1111, $(C_7H_9NO)_2H_2PtCl_6$, Prismen, wl. in k., sll. in h. W., F. 170° u. Zers.; *Vinylpyridin*, $C_5H_4N.CH : CH_2$, aus der vorigen Verb. bei Destillation unter höherem Druck als 30 mm, durch KHO, konz. HCl etc., fl., K. 29 $_{mm}$ 79—82°, unl. in W., sll. in A., Ä., Chl., D. 0° 0,9985, $(C_7H_7NH)_2H_2PtCl_6$, Nadeln oder Tafeln, zll. in W., F. 174° u. Zers.; *α-Pipekolylalkin*, $C_5H_9NH.CH_2.CH_2OH$, krystallinisch u. hygroskopisch, F. 31—32°, K. 225 bis 228°, ll. in W., A., Ä., starke Base, $(C_7H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$, die Base konnte aus α-Methylpipekolin und Formaldehyd noch nicht gewonnen werden. *Vinylpiperidin*, $C_5H_9NH.CH : CH_2$ (?), aus Pipekolylalkin, fl., K. 146—148°, ll. in W., nähere Unters. steht noch aus. *α-Pikolylmethylalkin*, $C_5H_4N.CHOH.CH_3$, K. 18 mm 176—181°, ll. in W., A., Chlf., wl. in Ä. $(C_8H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, kleine Tafen, F. 189° unter Zers.; *α-Pipekolylmethylalkin*, $C_5H_9NH.CH_2.CHOH.CH_3$, sehr ähnlich dem Conydrin, krystallinisch, F. 45—47°, K. 224—226°, ll. in W., A., Ä. u. Bzl., $(C_8H_{17}NO_2)H_2PtCl_6$. Bei der Reduktion zu den Pipekolylbasen entsteht in beiden Fällen noch eine zweite Base, die noch unters. werden soll. *Conydrin* hält Vf. dem α-Pipekolylmethylalkin physikalisch isomer (und zwar für dessen rechtsdrehende Modifikation) oder für α-Lupetidylalkin, $C_5H_9NH(CH_2).(CH_2.CH_2OH)$ oder für α-Piperidyläthylalkin, $C_5H_9NH.CHOH.CH_2.CH_3$. (B. **22**. 2583—90. 28/10. [15/10.].) WAGNER.

C. Liebermann, *Über das Cinnamylcocaïn der Cocablätter.* Dasselbe ist auch

der Krystallform nach mit dem künstlichen (**89**. I. 105) identisch (vgl. GIESEL **89**. II. 765). (B. **22**. 2661—62. 28/10. [28/10.].) WAGNER.

S. Gabriel, *Quantitative Versuche über die Wirkung von heifsem Wasser auf verschiedene Eiweifskörper*. Bei früheren Unterss. (**88**. 1124) hatte sich herausgestellt, dafs die Eiweifskörper von Lupinen und Roggen in ungleichem Grade durch gespannte Wasserdämpfe zersetzt werden. Wie weit dies von der Natur der beiden Eiweifskörper, wie weit von Zufälligkeiten abhing, sollte durch weitere Verss. mit reinen Eiweifskörpern entschieden werden, wobei die beiden Hauptphasen des Prozesses, die Peptonisation und die Spaltung der Peptone in krystallinische Amidokörper in ihrem allmählichem Fortschreiten verfolgt werden sollten. In der Phosphorwolframsäure u. Kupferoxydhydrat sind Reagenzien gegeben, welche eine Gruppierung der N-haltigen Substanzen in drei Formen mit genügender Genauigkeit ermöglichen.

Die Unters. erstreckte sich auf Albumin, Fibrin, Caseïn, Conglutin u. Weizenkleber, letzteren statt des schwierig zu isolierenden Roggeneiweifses. Es wurde zunächst festgestellt, dafs ein und derselbe Eiweifskörper unter den gleichen Bedingungen der Einw. von Wasserdämpfen ausgesetzt, stets dieselbe Menge von Zersetzungsprodd. liefert. 10 g Eiweifs mit 50 ccm W. 6 Stunden auf 152° erhitzt, gab in Prozenten des Gesamtstickstoffes:

	Proteïn N	Pepton N	Amid N
I.	37,03	25,90	37,87
II.	34,77	28,46	36,77.

Diese Übereinstimmung ist so grofs, wie man sie nach Umständen nur erwarten kann. Auch die Unterschiede in der Korngröfse des angewandten Materiales sind für die Schnelligkeit, mit welcher der Prozefs verläuft, belanglos, wie die einfache Überlegung lehrt, dafs auch die in W. unl. Eiweifskörper sich in W. von 120° auflösen und demnach alle Unterschiede in der Korngröfse verschwinden.

Die vom Vf. in eine Tabelle vereinigten Resultate zeigen, dafs Albumin, Fibrin und Caseïn nahe übereinstimmen. Diese Übereinstimmung tritt sowohl nach 6 stünd, wie nach einstündigem Erhitzen bei 152° mit grofser Deutlichkeit hervor. Weniger deutlich ist sie nach 3 stünd. Erhitzen auf 135°. Bei dieser Temperatur ist das Verhalten der drei Stoffe nur insofern übereinstimmend, als keine nennenswerte Amidbildung mehr eintritt. Dagegen zeigen die Quantitäten der gebildeten Peptone Verschiedenheiten, aus denen hervorgeht, dafs das Albumin etwas leichter peptonisierbar ist, als das Fibrin, und dieses wieder leichter, als das Caseïn. Abweichend von den genannten drei zeigt sich das Conglutin als unzweifelhaft leichter zersetzbar, sowohl was die Peptonisierung, als was die Amidbildung betrifft. Es liefert nach dreistündigem Erhitzen bei 135° noch eine erhebliche Menge von Amidsubstanz, während bei den übrigen Eiweifskörpern keine Bildung von solcher mehr eintritt. Diese leichte Zersetzbarkeit des N-reichen Conglutins scheint darauf hinzudeuten, dafs der Überschufs des N darin in einer dem Angriffe von Agenzien besonders zugänglichen Form enthalten ist. Der Kleber steht in Bezug auf Peptonisierbarkeit in der Mitte zwischen den zuerst erwähnten drei Eiweifskörpern und Conglutin. Er ist leichter peptonisierbar als jene, schwerer als dieses. Dagegen zeichnet sich das Kleberpepton durch eine sehr bemerkenswerte Beständigkeit aus. Nur nach 6 stünd. Erhitzen auf 152° treten Amidsubstanzen auf, deren Menge jedoch hinter der bei den übrigen Eiweifskörpern erzeugten weit zurückbleibt. Wir geben schliefslich noch die oben erwähnte Tabelle des Vf's. in reduzierter Form. Die Zahlen geben den N-Gehalt in Prozenten des Gesamtstickstoffes u. beziehen sich auf 6 stünd. Erhitzen bei 152°:

	Proteïn-N	Pepton-N	Amid-N
Albumin	37,04	25,90	37,87
Fibrin	36,97	29,88	33,15

	Protein-N	Pepton-N	Amid-N
Caseïn	35,09	27,86	37,05
Conglutin	22,47	39,93	37,60
Kleber	26,45	59,28	14,28

(JLw. **37**. 335—45. Sept.) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern.* (Forts. von S. 767). Nach CELSUS, PLINIUS, THEOPHRAST und DIOSKORIDES waren u. a. folgende Heilpflanzen bei den Alten im Gebrauche: 1. *Strychnos*, eine eſsbare Pflanze mit grünen Beeren, welche bei der Reife schwarz und gelb werden, wahrscheinlich cucubalus baccifera. Der Saft wurde innerlich und äuſserlich zu Einspritzungen, die Blätter dagegen als Bähungen verwendet. 2. Der *Ölbaum*: die Blätter dienten zu Kataplasmen und Bähungen, die Früchte zur Beförderung der Katamenien, das Öl als gelindes, abführendes, Speichel treibendes und schmerzstillendes Mittel, ferner als verteilendes Medikament und zu Klystieren. 3. Die *Rose*, als adstringierendes Mittel. 4. *Centaureum, Epheu, Frauenhaar*, letzteres bei Gelbsucht und Frauenkrankheiten. 5. Der *Granatbaum*: Früchte und Saft als brechenstillendes Mittel; letzterer auch als Augenheilmittel; die Rinde der Früchte als adstringierendes Mittel bei Krankheiten der Gebärmutter. 6. *Alliumarten*. a. Knoblauch: gegen Schleimkrankheiten, Würmer, ferner zur Beförderung der Menses, als Diuretikum; b. der gemeine Lauch: gegen Frauenkrankheiten. 7. Die *Zwiebel*: zur Verhütung des Ausfallens der Haare. 8. Der *Senf*: zur Beförderung des Auswurfes. 9. Die *Meerzwiebel*: gegen Geschwüre, ferner zu Pessarien und Umschlägen. 10. *Helleborus*: das berühmteste Arzneimittel der griechischen materia medica; a. weiſser Nieſswurz: nicht identisch mit unserer Pflanze, gegen Wahnsinn, schlimme Durchfälle, Hämorrhoiden; b. schwarzer Nieſswurz: identisch mit Helleborus officinalis Salisbury, als Purgativ gegen Melancholie, Starrkrampf, Pneumonie. Mit Sandarach, Kupferschlacke, Schwefel und Auripigment bildete er das sogen. Karische Mittel. 11. *Elaterium*: ein Satzmehl aus Cucumis silvestris, zu Purganzen und Pessarien. 12. *Scammonium*: als Drastikum bei Schleim-, Gallen- und Leberkrankheiten. 13. *Wolfsmilch*: als Abführmittel und gegen Wassersucht. 14. *Aristolochia*: gegen alle möglichen Übel, namentlich Frauenkrankheiten. 15. *Hollunder und Raute*: auf Stuhlgang und Urin wirkend. 16. *Pfeffer*: gegen Schmerzen in der Seite, zur Beförderung des Auswurfes, bei Hysterie. 17. *Lorbeer*: hauptsächlich bei Frauenkrankheiten als Adstringenzien innerlich und in Mutterkränzen und Klystieren. Das Öl diente als Salbe. (Forts. folgt.) (Ar. **227**. 833—45. 30/9. Goslar am Harz.) WACHTER.

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern.* (Forts. von oben). Weiter von den Alten verwendete Heilkräuter etc. waren u. a. folgende: Zimmt und Cassia (bei Krankheiten der Gebärmutter), Salbei, Hysop, Diptam (zur Beschleunigung der Geburt), Doste, Wermut (gegen Gelbsucht), Beifuſs, Koloquinte, Baccaris, Euanthemum (Anthemis), Seetang, Alant, Anis, Fenchel, Koriander (vorzügliches Magenmittel), Mohrenkümmel (Cuminum Cyminum L.) gegen Schwindsucht, Panaces (Panacea) gegen Leberentzündungen etc., Amylum, Silphium (Ferula Asa foetida) bei Frauenkrankheiten, Früchte und Öl der Ceder, Cypresse, Wachholder gegen Krämpfe etc., Terebinthe, Weihrauch gegen Asthma, Myrrhe gegen Brustkrankheiten, Wunderbaum (Ricinus communis L.) gegen Hysterie, Lein, Spargel, Safran als Augenmittel etc., Bilsenkraut bei Tetanus und Frauenkrankheiten, Schierling, Mohn. Aderlaſs und Schröpfköpfe fanden häufig Anwendung. Übergehend zur Tierarzneikunde finden wir bei derselben dieselben Heilmittel, wie bei den Krankheiten der Menschen,

welche Mittel als Tränke, Klystiere etc. gegeben wurden. Ein weiteres Kapitel behandelt die Arzneiformen, welche als Abkochungen, Tränke, Leckmittel, Gurgelwasser, Räucherungen, Bähungen, Umschläge, Klystiere, Salben etc. vorkommen. (Ar. **227**. 876—97. 15/10. Goslar am Harz.) WACHTER.

H. W. Jones, *Unterphosphorige Säure, ein Lösungsmittel für Strychnin und Morphin.* Die neutralen Hypophosphate des Strychnins und Morphins sind all., und ihre Lsgg. sind sehr beständig. Beide Salze eignen sich deshalb sehr gut zu subkutanen Injektionen. (PTr. [3.] **1005**. 256.) BODLÄNDER.

G. Kassner, *Über die Selbstoxydation der Solutio arsenicalis Fowleri und ihre maßanalytische Prüfung.* Die arsenige Säure der Solutio Fowleri geht beim Stehen durch den Luftsauerstoff in Arsensäure über. Daher muß man sich fragen, ob die letztere hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung gleichbedeutend mit der arsenigen Säure ist. Auch die Gehaltsbestimmung der Solutio Fowleri mittels voluminöser Jodlsg. wird man erst nach vorgängiger Reduktion mittels SO_2 vornehmen dürfen, und endlich sollte man den Liquor arsenicalis nicht zu alt werden lassen, sondern nur in kleineren Quantitäten vorrätig halten. (PP. **22**. 621—22. 1/9.) PROSKAUER.

C. Scholvien, *Über Bromäthyl.* F. MERCK giebt D^{15}. des Bromäthyls zu 1,380 bis 1,390 an, wogegen Vf. für reines Bromäthyl D^{15}. 1,476—1,477 gefunden hat. D. von 1,380 besitzt die Verbb., sobald sie mit 6,8—7% Ä. verunreinigt ist. Das Rohbromäthyl, wie man es durch Destillation eines Bromsalzes mit Ätherschwefelsäure gewinnt, enthält ca. 7% Ä. und besitzt vor oder nach dem Trocknen mit Chlorcalcium eine D^{15}. von 1,385, nach Entfernung des Ä. 1,476. Die Entfernung des Ä., die zur Phenacetinfabrikation unbedingt nötig ist, gelingt nicht durch fraktionierte Destillation. Reines C_2H_5Br neigt, z. B. am Lichte, sehr zur Zers. Ein Zusatz von $^1/_2$—1% A. oder noch besser von ca. 3% Ä. macht es haltbarer. (PZtg. **34**. 652. 26/10.) PROSKAUER.

Über das Somnal. Das von RADLAUER in Berlin dargestellte Somnal ist äthyliertes Chloralurethan von der Formel $C_7H_{12}Cl_3O_3N$ und wird aus Chloral, Alkohol und Urethan dargestellt; F. 42°, K. im Vakuum etwa 145°. Dasselbe wird durch Zusatz von Silbernitrat nicht verändert; ebensowenig durch Säuren. Somnal wird in Dosen von 2 g gegeben. In dieser Dosis bewirkt es nach vielen damit angestellten ärztlichen Versuchen schon $^1/_2$ Stunde nach dem Einnehmen einen sechs- bis achtstündigen ruhigen Schlaf ohne nachherige unangenehme Nebenwirkung. Es zeichnet sich nach Angabe des Fabrikanten vor den anderen Schlafmitteln dadurch aus, daß der Schlaf bereits nach $^1/_2$ Stunde eintritt, daß er 6—8 Stunden dauert, und daß das Somnal keinen Einfluß auf die Verdauung, den Puls, die Atmung und die Temperatur ausübt, somit in seiner Wirkung die vortrefflichen Eigenschaften des Chloralhydrates und des Urethans vereinigt, ohne die unangenehmen Nebenwirkungen der beiden Salze zu zeigen. (PZtg. **34**. 611.) ARENDT.

Zimmer & Co., *Sulfonalhomologe.* Folgende Homologe des Sulfonals werden von der obigen Firma jetzt in den Handel gebracht: *Methonal* (Diäthylsulfodimethylmethan) $(CH_3)_2.C(SO_2.C_2H_5)_2$, *Diäthylsulfomonomethylmethan*, $CH_3.H.C(SO_2.C_2H_5)_2$, *Diäthylsulfomonophenylmethan*, $C_6H_5.H.C(SO_2.C_2H_5)_2$, *Diäthylsulfonmethan*, $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$. (PCH. **30**. 622—23. 17/10. Generalvers. d. Apoth.-Ver. Mainz.) PROSKAUER.

Eduard Ritsert, *Über Glycerin.* Um vorgekommenen Mißverständnissen vorzubeugen, hebt Vf. nochmals hervor, daß seine Abänderung der Unters. des Glycerins (vergl. **89**. I. 53 und 448) wesentlich auf Anwendung von Wärme bei Behandlung des Glycerins mit ammoniakalischer Silberlsg. beruht; auf die Mengen NH_3 u. $AgNO_3$ kommt es nicht an. — Das Auftreten von Arsen im Glycerin führt Vf. auf die Reinigung des Rohglycerins durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Bleiessig, H_2S usw.

Tierkohle zurück; durch jeden der 3 Körper, namentlich aber durch den H_2S kann Arsen in das Glycerin gelangen und läfst sich dann nur sehr schwer wieder daraus entfernen. (PZtg. **34**. 625.) BODLÄNDER.

C. Schacht, *Über Chloroform.* Vf. stellte zum Beweis, dafs aus Handelschloroform durch einmalige Destillation ein Chlf. erhalten wird, welches sich wie Chloralchloroform verhält, verschiedene Verss. an. Aus der fraktionierten Destillation von Chlf., von welchem Schwefelsäure sofort gefärbt wurde, ergab sich, dafs man durch einmalige Destillation ein Prod. erhalten kann, welches sich 26 Tage lang indifferent gegen Schwefelsäure zeigt, und dafs, je weniger indifferent ein Chlf. gegen Schwefelsäure ist, desto widerstandsfähiger dasselbe ist, d. h. dafs um so langsamer die Zers. durch Luft oder Licht eintritt. Weitere Vers. zeigten, dafs der dem Chlf. beigemischte und die Schwefelsäure färbende Körper die Zersetzbarkeit desselben verzögert. So genügen 0,058% Amylalkohol, um das reine alkoholfreie Chlf. vor Zers. zu schützen, während eine Mischung von 0,5 g Äthylalkohol und 500 g Chlf. schon nach 8 Tagen zers. war. Bei einem Gehalt von 0,025% Isobutylalkohol war Chlf. mittels Schwefelsäure zwar gebräunt, aber unzersetzt, während bei reinem Chlf. bereits Zers. ohne Färbung eingetreten war. (Ar. **227**. 865—68. 15/10.) WACHTER.

Ludwig Reuter, *Zur Wertbestimmung der Blatta orientalis.* (Ar. **227**. 868—73. 15/10. — C. **89**. II. 582. Heidelberg.) WACHTER.

Ludwig Reuter, *Zur Geschichte des Eucalyptushonigs.* (Ar. **227**. 873—76. 15/10. — C. **89**. II. 582. Heidelberg.) WACHTER.

Arnaud, *Krystallisiertes Digitalin.* Das Tanghinin, welches Vf. früher (**89**. II. 155) beschrieben, bietet eine solche Analogie mit dem krystallisierten Digitalin, dafs Vf. das Studium des letzteren wieder aufgenommen hat. Das Digitalin ist eine vollkommen bestimmte chemische Verb., welche in weifsen, glänzenden Blättchen krystallisiert und bei 243° schm. 0,650 g l. sich bei 14° in 100 ccm absolutem A. Digitalin l. sich auch in sd. Bzl. Um die Individualität seines Digitalins nachzuweisen, behandelte Vf. das Präparat mit ungenügenden Mengen eines Lösungsmittels und bestimmte dann im ungelöst gebliebenen Rückstande, sowie in dem Rückstande, der nach Verdampfung des Lösungsmittels blieb, den F. Derselbe blieb unverändert und schwankte bei den verschiedenen Proben zwischen 243—245°. Dasselbe Resultat ergab auch eine zweite Probe Digitalin anderer Herkunft. Krystallisiertes Digitalin ist demnach ein bestimmtes chemisches Individuum, und es ist nicht statthaft, das reine Prod. als *Digitoxin* zu bezeichnen, wie vorgeschlagen wurde. Es ist der Typus einer ganzen Reihe von analogen Körpern, unter welche man auch das Tanghinin stellen mufs. (Cr. **109**. 679—81. [28/10.*].) SACHSSE.

Ludwig Reuter, *Zur Kenntnis der Bestandteile der Urtica urens und Urtica dioica.* In neuerer Zeit ist von FLORAIN auf die hämostatische Wirkung von Lamium album und Urtica dioica aufmerksam gemacht worden; da auch im gynäkologischen Institute zu Heidelberg die Abkochungen der getrockneten Urticablätter innerlich verwendet werden, hat Vf. die Unters. der Bestandteile der Urtica urens und dioica aufgenommen. Die Verss., eine Alkaloid zu isolieren, verliefen resultatlos, dagegen gelang es, aus dem mit gelöschtem Kalk und W. eingetrockneten Pulver ein Glykosid zu gewinnen, das durch Jod-Jodkalium fällbar ist, beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lsg. dieselbe nur sehr wenig, nach dem Kochen mit Säuren dagegen sofort und stark reduziert. Das Zersetzungsprod. ist ein brauner, harziger Körper, das Glykosid stickstofffrei. Tannin, NaCl fällen das Glykosid nicht, dagegen Kaliumquecksilberjodid weifs, Ferricyankalium wird reduziert, ebenso K_2CrO_4 bei Ggw. von H_2SO_4. Die wss. Lsg. des Glykosides reagiert neutral. (PCH. **30**. 609—10. 17/10. Naturforscherverss. Heidelberg. — C. **89**. II. 582.) PROSKAUER.

Ludwig Reuter, *Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile der Urtica pilulifera.* Die Droge genießt im Oriente als Galaktopoeum ein hohes Ansehen. Durch Chlf. wurde dem mit MgO und W. eingetrockneten Samen ein fettes, grünes, chlorophyllreiches Öl entzogen, welches an W. keine alkaloidische oder glykosidische Substanz abgab. Der mit Chlf. behandelte Samen gab an absolut. A. ein Glykosid ab, über welches Vf. noch näheres berichten wird. (PCH. **30**. 610—11. 17/10. Naturforschervers. Heidelberg. — C. **89**. II. 582.) PROSKAUER.

A. Schneider und **A. Lübbert**, *Über Verpackung und Aufbewahrung von Sublimatverbandstoffen.* Während die mit $HgCl_2$ imprägnierten Verbandstoffe, welche in gewöhnliches oder in Pergamentpapier gewickelt sind, eine Verminderung des $HgCl_2$-Gehaltes dadurch erleiden, daſs ein Teil des Sublimates, als Beize wirkend, eine Verb. mit der Faser eingeht, während eine geringe Menge verdunstet, entsteht ein viel gröſserer Verlust an $HgCl_2$, sobald der Verbandstoff, in Ölleinwand, sog. wasserdichten Verbandstoff gehüllt wird. Letzteres wird so hergestellt, daſs Baumwollengewebe in Rahmen aufgespannt u. mehrmals mit Leinölfirnis unter Zusatz von ungekochtem, mit Ocker angeriebenem Leinöl bestrichen wird. Das Fabrikat besitzt einige wertvolle Eigenschaften, aber vermag auch $HgCl_2$ energisch zu reduzieren. Es beruht dies darauf, daſs die wasserdichte Umhüllung flüchtige, $HgCl_2$ reduzierende Körper abgiebt, wie dies die Vff. durch folgenden Vers. dargethan haben. Saugt man Luft, welche zuerst ein Wattefilter, dann eine schwefelsaure Permanganatlsg. passiert hat, über den Umhüllungsstoff, der sich in einer Flasche befindet, und von da in $HgCl_2$-Lsg. hinein, so zeigt sich schon nach einigen Tagen in letzterer ein weiſser Bodensatz von Hg_2Cl_2. — Um die Reduktion des $HgCl_2$ zu vermeiden, stände 1. die Wegschaffung des reduzierenden Körpers durch Oxydation zu Gebote, 2. ein Zusatz von Körpern zum $HgCl_2$-Verbandstoff, welcher die reduzierende Einw. organischer Stoffe verhindert, z. B. Kochsalz, Weinsäure etc. und 3. Ersatz des wasserdichten Verbandstoffes durch ein anderes nicht reduzierendes Material. Durch die genannten Zusätze wird aber die Reduktion des $HgCl_2$ nicht unter allen Umständen verhindert, und wird es zur Lsg. der Frage notwendig werden, von der Forderung der Schmiegsamkeit ganz abzusehen und nur nach einem Material zu suchen, das wasserdicht und staubdicht ist und ferner nicht durch Abgabe flüchtiger Stoffe auf Sublimat reduzierend einwirkt, schlieſslich genügende Festigkeit gegen äuſsere mechanische Einw. besitzt. Diesen Anforderungen entsprechen am besten Papierhülsen, wie sie auf Veranlassung von einer Kartonnagenfabrik hergestellt worden sind. (PCH. **30**. 617—19. 10/11. Dresden; Naturforschervers. Heidelberg. — C. **89**. II. 682.) PROSKAUER.

F. Wallenstein, *Nuſsöl, blond, um den Haaren ihre ursprüngliche Farbe in 15 Minuten wiederzugeben.* Unter dieser Vignette wurde dem Vf. ein Kosmetikum zur Unters. übergeben, welches sich frei von schädlichen Metallen und die Haut reizenden Zusätzen (Cantharidin, Capsicum, Pynetrum, Irisauszüge) erwies, 0,89% (auf Ölsäure berechnete) freie Säure enthielt und weiter nichts als Olivenöl vorstellte; die Jodzahl war 85,7. Der Preis des Flacons beträgt 2 fl. (PP. **22**. 746. Okt.) PROSK.

Analytische Chemie.

M. Jolles, *Die bakteriologische und mikroskopische Wasseruntersuchung.* Vf. bespricht hier (**89**. II. 266. 464) die Anfertigung der ESMARCH'schen Rollröhrchen, die Benutzung von Schalen statt der Platten, und die KOWALSKY'schen Kölbchen (**88**. 1469). (ZNH. **3**. 208—9.) PROSKAUER.

Wasseranalyse. Eine englische Kommission, bestehend aus folgenden Mitgliedern: DEWAR, E. FRANKLAND, PERCY F. FRANKLAND, ODLING und CROOKES.

hatte es sich zur Aufgabe gemacht, einheitliche Normen für die Mitteilung von Resultaten der Wasseruntersuchung aufzustellen, und sich zu diesem Behufe mit einer Anzahl von bedeutenden Analytikern für Wässer in Verb. gesetzt. Für technische Analysen will die Mehrzahl der englischen Analytiker nicht von der Angabe der Resultate in Gran für die Gallone abgehen; für wissenschaftliche Mitteilungen haben die Vorschläge der Kommission Anklang gefunden. Dieselben bestehen darin, das Dezimalsystem anzuwenden, und zwar am besten die Angaben in Grammen, für 100 000 ccm zu machen, weil dabei nicht zu große Zahlen bei Mineralwässern und nicht zu kleine bei Trinkwässern sich ergeben. Alle Angaben sollen nur den wirklichen Bestimmungen folgen; es sollen deshalb die gefundenen Säuren und Basen nicht zu Salzen vereinigt werden, wenn nicht die analytischen Daten gleichzeitig mitgeteilt werden, auf welche sich die Feststellung stützt. Die Metalle, die Halogene und der Sulfidschwefel sollen im freien Zustande, nicht mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbunden aufgeführt werden; die in Verb. mit Sauerstoff vorhandenen elektronegativen Elemente sollen mit der Gesamtmenge des Sauerstoffes in der Verb. (also als SO_4, PO_4 etc.) zusammen aufgeführt werden. Die Menge der aufgelösten Gase soll in Volumen auf 100 Volume W. oder in Zentimetern auf 1 l aufgeführt werden. Folgende Schemata werden empfohlen:

für Trinkwässer:

Feste Stoffe { a. suspendiert. b. gelöst.
Organischer Kohlenstoff.
„ Stickstoff.
Verbrauchter Sauerstoff, angezeigt durch Entfärbung von Permanganat.
Ammoniak, ausgetrieben beim Kochen mit Natriumcarbonat.
Ammoniak, ausgetrieben beim Kochen mit alkalischem Permanganat.
Stickstoff als Nitrat und Nitrit.
Chlor.
Härte { verschwindende. bleibende. gesamte.

für Mineralwässer:

Calciumcarbonat ($CaCO_3$).
Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$).
Natriumcarbonat (Na_2CO_3) (berechnet aus der nach dem Kochen und Abfiltrieren der gefällten $CaCO_3$ und $MgCO_3$ verbleibenden Alkalität).
Gesamtcalcium (Ca).
Gesamtmagnesium (Mg).
Gesamtkalium (K).
Gesamtnatrium (Na).
Eisen (als Oxydul) (Fe″).
Eisen (als Oxyd) (Fe_2).
Schwefelsäureradikal (SO_4).
Salpetersäureradikal (NO_3).
Salpetrigsäureradikal (NO_2).
Phosphorsäureradikal (PO_4).
Kieselsäureradikal (SiO_3).
Chlor (Cl).
Brom (Br).
Jod (J).
Schwefel als Sulfid (S).

Gelöste Gase.

Kubikzentimeter Gas bei 0° und 760 mm in 1 l Wasser:
Kohlensäureanhydrid (CO_2).
Sauerstoff (O).
Stickstoff (N).
Schwefelwasserstoff (H_2S).

(ChN. **60**. 203—4; Sitzung d. British Association, Newcastle.) BODLÄNDER.

Otto Sautermeister, *Über den mikroskopischen Nachweis von Blut.* Um Blut auf Gegenständen nachzuweisen, soll man nicht durch längeres Erweichen mittels irgend einer Fl. einen Zerfall der Blutkörperchen veranlassen, sondern mittels eines Skalpells ein Weniges der Flecken abkratzen und auf den Objektträger bringen, wobei

man darauf achten soll, ob sich (bei Abwesenheit einer Fl.) nicht die bekannten geldrollenähnlichen Anhäufungen der Blutkörperchen oder einzelne derselben entdecken lassen. Die Entdeckung derselben ist sehr schwierig, wenn die Flecke durch Regen und Feuchtigkeit ausgewaschen worden waren. Die Beobachtungen der verschiedenen Blutelemente (Leucocyten, mono- und polynucleären, der eosinophylen Zellen) gelingt nur bei Deckglaspräparaten aus frischem Blut und bei Färbung nach der EHRLICH'schen Methode. Dauerpräparate anzufertigen, gelingt nicht. Bei Differenzierung zwischen Menschen- und Tierblut kommt die Größe der Blutkörperchen in Betracht; dieselbe ist sehr schwierig. Handelt es sich aber um die Konstatierung von Blut im allgemeinen, so gelingt der Nachweis sicher durch Darst. der TEICHMANN'schen Häminkrystalle. Man muſs, um ein charakteristisches Bild zu erhalten, den Eisessig langsam und vollständig verdampfen. Der chemische Nachweis von Blut durch die Eisen- oder Guajakrk. ist in den seltensten Fällen im stande, den mkr. Befund zu ergänzen. (PCH. **30**. 614—15. 17/10. Rottweil a. N.; Naturforscher-Vers. Heidelberg.)

PROSKAUER.

Johannes Lüttke, *Nachweis von Natriumthiosulfat im Natriumdicarbonat.* E. MYLIUS hat im Natriumdicarbonat des Handels Thiosulfat gefunden. Auch Vf. hat in wenigen Fabrikaten deutlich nachweisbare Mengen von Thiosulfat konstatiert. Man verfährt so, daſs man eine mit HCl übersättigte Lsg. (1 : 30) von H_2SO_4 freiem Natriumdicarbonat mit $Ba(NO_3)_2$-Lsg. versetzt und einige Tropfen Kaliumpermanganatlsg. hinzusetzt. Bei Ggw. von Thiosulfat findet Oxydation und Bildung von $BaSO_4$ statt. Enthält das Natriumdicarbonat einen Gehalt an Sulfat, so muſs das zuerst niedergefallene $BaSO_4$ abfiltriert, und das Filtrat zu obiger Rk. benutzt werden. (PZtg. **34**. 629—30. 16/10.) PROSKAUER.

J. v. Grobert, *Aschenbestimmungen im Zucker durch Veraschung mit Oxalsäure.* Um die Schwierigkeiten beim Veraschen des Zuckers zu vermeiden, wendet man bekanntlich Schwefelsäure an, durch welche allerdings das Gewicht der Asche vermehrt wird, weil die Basen derselben, die ursprünglich als Chloride u. Carbonate vorhanden waren, nunmehr als Sulfate zurückbleiben. Um das Gewicht der wirklichen oder kohlensauren Aschen zu erhalten, muſs man ein bestimmtes Quantum abziehen, das gewöhnlich nach Schätzung auf 0,1 angenommen wird, nach den Vers. von VIOLETTE, CHAMPION und PELLET aber wohl besser zu 0,2 anzunehmen wäre. Von dem Gedanken ausgehend, daſs die Schwefelsäure deshalb die Veraschung leicht macht, weil sie vorher die zuckerhaltige Substanz zerstört, legte sich Vf. die Frage vor, ob man nicht zu denselben Resultaten gelangen könne, wenn man eine weniger starke organische Säure anwendet, und erhielt in der That mit Oxalsäure auſserordentlich befriedigende Resultate. In einer genügend groſsen Platinschale erhitzt man die zuckerhaltige Substanz (2—5 g), die man vorher mit gepulverter Oxalsäure vermischt hat, und leitet das Erwärmen so, daſs die M. nach und nach flüssig wird, kocht und sich erst gelb und braun, dann tiefschwarz färbt, wie mit Schwefelsäure, und endlich rotglühend wird. Es ist gut, wenn man eine geringe Menge Oxalsäure auf die Punkte schüttet, die weniger lebhaft zu brennen scheinen. Nach einer halben Stunde ist die Verbrennung von 2 g Rohzucker beendet, schwarze Punkte, die dann noch in der M. erscheinen, werden mit etwas Ammonnitrat befeuchtet und nochmals gebrannt. (NZRb. **23**. 181—83. 23/10.) SACHSSE.

F. Giesel, *Über vermeintliche Cocainreaktionen und Hygrin.* Ebenso wie HIRSCHSOHN (**89**. II. 703) nachgewiesen hat, daſs die von GÖLDNER empfohlene Rk. auf Cocain (**89**. II. 515 und 703) mit Resorcin nur für das Nitrat gelte und nicht dem Cocain, sondern der Salpetersäure zukomme, ist auch die Rk. mit Goldchlorid, die ARNDT (**89**. II. 878) vorgeschlagen hat, nicht von dem Cocain verursacht, sondern durch einfache Reduktion des Goldchlorids zu Gold durch die zugefügte Ameisen-

säure. Aus bromwasserstoffsaurem Cocain werde durch Goldchlorid nicht Brom, sondern ein Golddoppelsalz des Cocains gefällt. — Die Existenz des Hygrins wird natürlich durch ARNDT's (**89**. II. 878) Entdeckung eines flüchtigen (!) Kohlehydrates in den Cocablättern nicht in Frage gestellt. (PZtg. **34**. 637.) BODLÄNDER.

H. Gilbert, *Zur Prüfung des Ricinusöls*. Die Pharmacopöa Germ. ed. II fordert ein Ricinusöl, welches das D. 0,95—0,97 zeigt, bei 0° unter Abscheidung krystallinischer Flocken trübe wird, bei vermehrter Kälte Butterkonsistenz annimmt und sich mit A. und Essigsäure in jedem Verhältnisse klar mischen läfst. Aufserdem soll ein Gemisch von 3 Tln. Ricinusöl mit 3 Tln. Schwefelkohlenstoff und 2 Tln. Schwefelsäure keine schwarzbraune Färbung annehmen. HAGER sagt ferner, dafs ein Ricinusöl, welches mit Petroleumbenzin eine trübe, mit 5 Vol. 90%ig. Weingeist eine klare Mischung giebt, stets als ein reines Öl angesehen werden könne. Während fremde fette Öle auf diese Weise leicht nachgewiesen werden können, lassen sich Harzöle nicht erkennen. Dieselben zeigen D. 0,96—0,99 und l. sich in A. und Essigsäure. Ein kürzlich vom Vf. untersuchtes Ricinusöl hielt die sämtlichen Proben aus, doch waren Geruch und Geschmack abweichend und die Verseifungszahl viel niedriger. Es konnte in demselben ein Gehalt von 19% Harzöl festgestellt werden. Bei der Unters. wurde noch das Verhalten von Salpetersäure, D. 1,31, gegen Ricinusöl und Harzöl festgestellt. Es ergab sich, dafs reines Ricinusöl beim Schütteln mit gleichen Teilen Salpetersäure schwach gebräunt wird, während die Salpetersäure farblos bleibt. Dagegen erscheint Harzöl nach kurzem Zusammenschütteln mit Salpetersäure fast schwarz und letztere gelbbraun. Das mit Harzöl verfälschte Ricinusöl zeigte bei der gleichen Behandlung mit Salpetersäure die Farbenerscheinungen des Harzöls, aber in einem der Verdünnung entsprechenden Grade. (ChZ. **13**. 1428. 26/10.) SACHSSE.

Fedor Dickmann, *Über die Bestimmung des Glycerins in der Form von Nitroglycerin*. Vf. stellte sich die Frage zur Beantwortung, ob es möglich sei, in gegorenen Getränken das Glycerin als Nitroglycerin zu bestimmen. Zunächst wurden die verschiedenen Methoden der Bestimmung des N. im Nitroglycerin geprüft. Die WOLFF'sche Modifikation der SCHULZE-TIEMANN'schen Methode (vgl. auch SPIEGEL **87**. 363) gab übereinstimmende Zahlen (**81**. 774). Der von GREITHERR (**87**. 284) verbesserte BÖHMER'sche Apparat zur Absorption des entwickelten NO durch Chromsäurelsg. (**87**. 284) ist etwas umständlich zu handhaben, liefert aber gute Resultate. Beim Ablesen des NO darf das Mefsrohr nicht zu lange im W. verbleiben. Das Nitrometer gab zwar übereinstimmende Resultate, hat aber den Nachteil, dafs es schwierig ist, wegen Fehlens eines geeigneten Lösungsmittels für das Nitroglycerin, die Substanz in den Apparat zu bringen. Dagegen lassen sich die Bestimmungen rasch ausführen. Bei der Reduktion des Nitroglycerins durch Hg und konz. Schwefelsäure im WOLFF'schen Apparate fielen die Resultate nicht günstig aus. Der WALTER HEMPEL'sche Apparat (**81**. 391. 813) bietet hinsichtlich seiner Handhabung Schwierigkeiten. Vf. bezeichnet die WOLFF'sche Methode als diejenige, die schnell, exakt und bequem arbeitet. — Was nun die Zus. des Handelsnitroglycerins angeht, so kann aus den darüber vorliegenden Analysen geschlossen werden, dafs man in der Technik ein reines Trinitroglycerin herzustellen vermag, wie es andererseits unzweifelhaft ist, dafs Prodd. im Handel vorkommen, die einen geringeren N-Gehalt aufweisen. — Vf. hat nun selbst Vers. über die Nitrierung des Glycerins angestellt und wandte dazu 5 Tle. H_2SO_4 von 66° B. mit 3 Tln. HNO_3 von 48° B., die chlorfrei sein mufs und nicht über $^1/_2$—1% N_2O_3 enthalten darf, an. Das gewonnene Nitroglycerin wurde mit $MgCO_3$ stehen gelassen, und zwar noch vor der Entfernung des Ä., mit welchem die Nitroverb. aus der Reaktionsmasse ausgeschüttelt worden war. Das nach dem Abdestillieren des Ä. erhaltene Nitroglycerin wurde über konz. H_2SO_4 getrocknet. Vf. erwähnt noch, dafs die Angabe, der zufolge Nitroglycerin unl. in W. ist, nicht

richtig sei. Es wurde nun zu ermitteln versucht, welchen Einfluſs die Menge des Säuregemisches und die Dauer der Einw. auf die Ausbeute an Nitroglycerin ausübt, wobei es sich zeigte, daſs die Menge des Nitroglycerins in unregelmäſsiger Weise mit der Menge der Säure wächst, und auch die Zeit dabei in der Weise mitwirkte, daſs die Menge des Nitroglycerins erst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt. Der auf diese Weise erhaltene Körper gab zwar relativ geringe Schwankungen im N-Gehalte, letzterer paſste aber nicht auf die drei möglichen Verbb. Bei Mitverwendung von P_2O_5 resultierte ein Nitroglycerin von 16,1—16,2% N, bei Chlorzink ein solches mit 16,7% N, bei $KHSO_4$ von 16,5%, bei $CaSO_4$ von 14,1% statt 18,5%. Daher muſsten die Bemühungen, ein bestimmtes Nitroglycerin zu erhalten, aufgegeben werden. Bei der Nitrierung des Glycerins im Kleinen scheinen immer Gemenge von Di- und Trinitroglycerin erhalten zu werden, deren Mengenverhältnis von der Natur des wasserentziehenden Mittels abhängig ist. Das erhaltene Nitroglycerin scheint aus einer in h. und einer in k. W. l. Verb. zu bestehen, von denen die eine 15,5% (statt 15,38% für Dinitroglycerin), die andere 18,26% N (satt 18,5%) ergab. Das Nitroglycerin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, l. sich in reinem konz. Glycerin zu einer stark lichtbrechenden Fl. auf, die schwach von gelb nach blau fluoresziert.

Die Bestimmung des Glycerins durch Überführen in Nitroglycerin basiert auf der vom Vf. festgestellten Thatsache, daſs der N-Gehalt des erhaltenen Nitroprod. abhängig ist von der Art des W. abspaltenden Mittels, d. h. solange dasselbe das gleiche ist, bilden sich Di- und Trinitroglycerin immer in annähernd gleichen Verhältnissen. Führt man die Nitrierung des Glycerins mit Salpetersäure und P_2O_5 (2 : 1) aus, so beobachtet man, daſs das Glycerin eine Zeit lang völlig klar u. durchsichtig bleibt, bis sich die Mischung plötzlich trübt und nach kurzer Zeit in zwei Schichten trennt. Fixiert man diesen Moment, so ergiebt sich, daſs die bis dahin verbrauchten Säuremengen dem angewandten Glycerin proportional sind; im Mittel entsprach 1 ccm Säure 0,2376 g Glycerin. Die Stärke der Salpetersäure und der Wassergehalt des Glycerins sind aber von groſsem Einfluſs auf diese Zahl, dagegen wirkt die Ggw. organischer Substanzen nicht störend. Um das Glycerin im Wein zu bestimmen, wurde das Rohglycerin nach der BORGMANN'schen Methode abgeschieden u. nitriert, u. dabei Zahlen erhalten, welche mit den nach der BORGMANN'schen Methode gewonnenen übereinstimmten. Vf. hält es nach diesen und noch anderen Verss. für möglich, durch Nitrieren das Glycerin im Wein zu bestimmen, doch bedarf das Verfahren noch einer weiteren Ausarbeitung, ehe es brauchbar für die Praxis wird. (Leipzig. Verlag von FOCK. 1—34. Lab. angew. Chemie. Erlangen.) PROSKAUER.

Tschirsch, *Methode zur quantitativen Bestimmung des Chlorophylls sowohl in den Blättern, als in Auszügen.* Die vom Vf. auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg vorgetragene Mitteilung ist bereits kurz (**89.** II. 580) wiedergegeben worden. Hier sei die Methode etwas ausführlicher dargestellt. Als Normallsg. dient eine Auflösung der Phyllocyaninsäure in A. (1 : 100 000), welche — schwach braungrün gefärbt — mittels des vom Vf. beschriebenen Spektralapparates (**85.** 842) nur Band I des Chlorophyllspektrums zeigt, wenn die Schichtendecke 10 mm nicht überschreitet; von Band II hierbei an sind die ersten Spuren wahrzunehmen, und dient eine bis zu dieser Höhe gefüllte Analysierröhre als Vergleichsobjekt. Um den Chlorophyllgehalt eines Blattes zu bestimmen, wird eine mit dem Millimeter gemessene, möglichst gleichmäſsige quadratische Blattfläche mit A. extrahiert, der Auszug auf ein genau bestimmtes Maſs verd. und nach Zusatz eines Tropfens HCl in einem zweiten Analysierrohre mit der in dem Vergleichrohre befindlichen 10 mm hohen Schicht der Phyllocyaninsäurelsg. verglichen. Man variiert die Schichtendicke des Blattauszuges bekannter Verdünnung so lange, bis sie den gleichen optischen Effekt giebt mit der Vergleichslsg. der Phyllocyaninsäure, d. h. bis Bd. I matt erscheint,

oder (bei Anwendung der 15 mm hohen Schicht) bis Bd. I in der Mitte dunkel erscheint, und Bd. II eben auftritt und notiert alsdann die Höhe der Schicht.

Vf. bespricht dann den Nachweis der Auffärbung der Filixextrakte mit Chlorophyllauszügen. Die als Normallsg. dienende Phyllocyaninsäure bereitet man sich aus Grasblättern, welche man mit W. auskocht, abpreſst, mit A. in mäſsiger Wärme extrahiert, den A. wieder abdampft, — immer unter Vermeidung kupferner Gefäſse — und nach dem Waschen des Rückstandes mit W. mit HCl erwärmt; es entsteht eine schön blaue Lsg. (Phyllocyanin). Man filtriert und gieſst das Filtrat in W. Der hierbei sich ausscheidende Nd., die Rohphyllocyaninsäure, wird abermals in HCl gel., nochmals mit W. gefällt und nach abermaligem Waschen mit W., durch successives Aufnehmen mit A., Ä. und Chlf. gereinigt. Die Verb. giebt mit Zn und Cu schöne grüne, resp. blaugrüne Verbb., die Cu-Verb. fluoresziert nicht. Auch die Zn-Verb. kann zur quantitativen Bestimmung des Chlorophylls dienen, indem man die Chlorophyllauszüge mit Zinkstaub kocht und im Filtrate nach dem Veraschen das Zn bestimmt. Da das Zinksalz der Phyllocyaninsäure 11,07% Zn enthält, läſst sich aus dem Zn-Gehalte leicht die Menge der Phyllocyaninsäure (d. h. des absorbierenden Chlorphyllfarbstoffes) berechnen. (PCH. **30**. 611—14. 17/10. Naturforscher-Vers. Heidelberg. — C. **89**. II. 580.) PROSKAUER.

Schneider, *Über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in pharmazeutischen Extrakten.* (PCH. **30**. 615—17. 17/10. Dresden. Naturforscher-Vers. Heidelberg. — C. **89**. II. 581.) PROSKAUER.

Andreas Petersen, *Bestimmung des Morphingehaltes im Opium.* Entgegen der Ansicht DIETERICH's (**89**. II. 674 und 942), daſs die neue FLÜCKIGER'sche Methode zu niedrige und ungleiche Werte liefere, sucht Vf. durch vergleichende Prüfungen darzuthun, daſs die besagte Methode diese Fehlerquelle nicht besitzt. Sie empfiehlt sich durch leichte Ausführbarkeit, wogegen die HELFENBERGER Methode beim Filtrieren der Essigätherschicht Schwierigkeiten bietet. Das nach SQUIBB's Verfahren ausgeschiedene Morphin ist sehr unrein. (PZtg. **34**. 652. 26/10. Kopenhagen.) PROSK.

Ed. Ritsert, *Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums.* Vf. bespricht die FLÜCKIGER'schen Mitteilungen über die Morphinbestimmung (**89**. II. 715 und 716) und die dagegen gerichteten Einwendungen von DIETERICH zur Verteidigung der HELFENBERGER Methode (PCH. Nr. 41). Bei Unters. dreier Sorten Opium nach beiden Verfahren erhält DIETERICH die folgenden Werte:

	Smyrna-Opium	Salonique-Opium	Guévé-Opium
HELFENBERGER Methode	14,0%	16,0%	11,0%
Nach FLÜCKIGER ohne Schütteln	4,8 „	6,8 „	3,1 „
Nach FLÜCKIGER, wenn alle Stunden geschüttelt wird	10,0 „	12,7 „	6,0 „
Nach FLÜCKIGER, wenn alle halbe Stunden geschüttelt wird	10,5 „	13,7 „	9,6 „
Nach FLÜCKIGER, ohne Chloroformbehandlung	11,1 „	13,2 „	8,8 „.

Daraus folgert DIETERICH, daſs das FLÜCKIGER'sche Verfahren zu niedrige Werte liefert, namentlich bei ungenügendem Schütteln. Ferner hält DIETERICH die Meinung aufrecht, daſs der „rätselhafte Niederschlag" FLÜCKIGER's wirklich Nikotin sei (vgl. **89**. II. 674). Vf. hebt dem gegenüber hervor, daſs man nach DIETERICH's Zahlen auch bei verschiedener Ausführung der FLÜCKIGER'schen Methode für Smyrna- und Salonique-Opium nicht wesentlich verschiedene Werte erhalte. Zwar liefere die HELFENBERGER Methode anerkannt übereinstimmende Werte, aber es sei ein Vorzug der FLÜCKIGER'schen Methode, daſs das dabei gewonnene Morphin reiner sei. Letzteres bestreitet DIETERICH in einer an den Vf. gerichteten Zuschrift, indem er sagt, daſs FLÜCKIGER's Morphin nur deshalb mehr weiſs erscheine, weil es aus kleineren Kry-

stallen bestehe; zerreibe man das nach der HELFENBERGER Methode in gröfseren Krystallen erhaltene Morphin, so erscheine es ebenso weifs. Auf die farblose Auflösung des Morphins in Kalkwasser dürfe man keinen zu grofsen Wert legen, weil ein wenig Farbstoff von keinem grofsen Einflufs auf das Resultat der Analyse sei. (PZtg. **34.** 636—37. und 644.) BODLÄNDER.

Bennet F. Davenport, *Milchanalyse.* Vf. dampft 5 g Milch in einer Platinschale ein, welche am Boden einen Durchmesser von 2,5″ und oben ungefähr 3″ hat. Die 0,5″ hohe Seitenwand erhebt sich vom Boden in abgerundeter Weise, so dafs der Milchrückstand ganz dünn auf der Innenfläche der Schale verteilt ist u. eine schnelle Extraktion des Fettes gestattet. Vf. hat Schalen von 25 g Gewicht, welche in ein gleichmäfsig flaches, oben geschlossenes Wasserbad von eigener Konstruktion gebracht werden, wo dieselben nicht von einer bereits von Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre umgeben sind, u. daher ein rasches Abdampfen erfolgt. Das Austrocknen geschieht schliefslich in einem WIESNEGG'schen Luftbade bei 105° ½ Stunde lang. Das Fett wird nach dem Wägen des Rückstandes mittels Petroleumnaphta auf dem Wasserbade ½ Stunde extrahiert u. dies drei- bis viermal wiederholt. Der extrahierte Rückstand dient zur Aschenbestimmung. (ZNH. **3.** 205—6. Okt.) PROSKAUER.

R. Schmitt, *Bestimmung von Berliner Blau in alten Gasreinigungsmassen.* 100 g der LAMING'schen Gasreinigungsmasse werden mit 20 g Quecksilberoxyd und 300 ccm W. 3 Stunden gekocht, filtriert u. gewaschen. Von dem auf 1 l gebrachten Filtrat werden 100 ccm mit Ammonsulfat versetzt und filtriert. Das Cyanammonium enthaltende Filtrat wird mit Eisensulfat und Eisenchlorid gefällt; das ausgewaschene Blau wird getrocknet u. gewogen. (JGaz. **13.** 227; ChZ. **13.** Rep. 282.) BODLÄNDER.

B. Setlik. *Technische Analyse des Wolframits.* Man reibt den Wolframit fein und nimmt von dem bei 110° getrockneten Pulver 3—5 g zur Analyse, schmilzt sie mit der 3—4 fachen Menge Natriumcarbonat etwa 2 Stunden in einem Platintiegel, kocht die Schmelzmasse mit dem Tiegel in W., bis nichts mehr am Tiegel haftet, filtriert die Lsg. u. wäscht den Rückstand, bis sich das Waschwasser mit HCl nicht mehr trübt. Man versetzt das h. Filtrat mit HCl, kocht ½ Stunde, filtriert, wäscht, trocknet, glüht und wägt den Nd. Das Filter mufs man vom Nd. getrennt mit Ammoniumnitrat veraschen. Durch Behandlung des Nd. mit HFl im Luftbade, Abdampfen und Glühen beseitigt man die SiO_2. Der Rest besteht aus Wolframsäure (WO_3) und Zinnsäure. Letztere wird bestimmt, indem man das Gemisch beider Säuren mit Cyankalium ½ Stunde schmelzt, die Schmelze in W. l., das zurückbleibende metallische Zinn in Ferrisulfat l. und mit Permanganat titriert. Mangan und Eisen sind in dem in W. unl. Teil der Schmelze mit Natriumcarbonat erhalten: man l. denselben in HCl, reduziert in einem Teil der Lsg. das Eisen durch Zink und titriert mit Permanganat, fällt einem anderen Teil mit Sodalsg., oxydiert den Nd. mit Chlorkalk, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht ihn, l. ihn in einer Lsg. von Ferrosulfat von bekanntem Titer und titriert das überschüssige Ferrosulfat zurück. (ChZ. **13.** 1474.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

Georg Kassner, *Ein neues Verfahren zur Nutzbarmachung des Sauerstoffs der Luft und die demselben zu Grunde liegenden Verbindungen.* Der früher vom Vf. (1884) zur Übertragung des Sauerstoffs der Luft empfohlene mangansaure Baryt, welcher an oxydierbare Körper unter Reduktion zu MnO_2Ba (brauner Körper) Sauerstoff abgiebt, welches Reduktionsprod. beim Glühen an reiner Luft wieder zu mangansaurem Baryt wird, war wegen gewisser Übelstände in der Technik nicht anwendbar.

Vf. gelang es nun, sowohl durch Glühen von krystallisiertem Bariumhydrat, als auch von Bariumcarbonat (2 Äquivalente) mit Bleioxyd (1 Äquivalent) im offenen Porzellantiegel einen tief schwarzen Körper zu erhalten, welcher an verd. Salpetersäure nur geringe Spuren von Bleioxyd abgab und nebenher nur ein minimales Aufbrausen zeigte, also nur wenig Kohlensäure enthielt. Bei Anwendung von Bariumhydroxyd genügte zur Rk. die Hitze der BUNSEN-Flamme, während bei Bariumcarbonat zur Bildung des neuen Körpers starkes Gebläsefeuer notwendig war. Es ist aber jedenfalls sehr bemerkenswert, daſs sich die Verb. noch unter der Temperatur bildet, bei welcher Bariumcarbonat in Ätzbaryt und Kohlensäure zerfällt. Bei dem Reaktionsvorgang nimmt jedenfalls Bleioxyd Sauerstoff auf u. wirkt dann dem Bariumcarbonat gegenüber wie eine Säure, so daſs die Kohlensäure leichter als sonst ausgetrieben werden kann, und liegt nach den Verss. diese Eigenschaft des Bleioxyds, nach Aufnahme von Sauerstoff als Säure zu fungieren, in ziemlich weiten Temperaturgrenzen. Das Resultat des Prozesses ist eine Verb. von Bleisuperoxyd mit Baryt, welche wegen ihrer Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Aus dem Umstande aber, daſs bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse, als 2 Äquivalente Bariumcarbonat zu 1 Äquivalent Bleioxyd immer Prodd. erhalten wurden, welche entweder viel Blei an verd. Salpetersäure abgaben oder starke Kohlensäureentwickelung zeigten, ergiebt sich unter der weiteren Berücksichtigung der gefundenen disponiblen Sauerstoffmenge von 2,86% (berechnet 2,94%), daſs die fragliche Barium-Blei-Sauerstoffverb. die Formel Ba_2PbO_4 besitzen muſs; sie ist also bleisaures Barium. In analoger Weise stellte Vf. aus Strontium-, resp. Calciumcarbonat die entsprechenden bleisauren Salze Sr_2PbO_4 (schokoladebrauner Körper) und Ca_2PbO_4 (gelblichrot) dar, und ist hinsichtlich der Unterschiede, welche zwischen der Bildung des Calciumsalzes und der der beiden anderen bestehen, hervorzuheben, daſs ersteres schon bei verhältnismäſsig niederer Temperatur (Hitze der BUNSEN-Flamme) entsteht und nur in Pulverform auftritt, indem die Mischung vom Anfange bis zum Ende keine Neigung zur Klümpchenbildung zeigt, wenn man sie nicht gleich zu hoch erhitzt, und vorausgesetzt, daſs man ihr genügend Luft zuführt und während des Erhitzens umrührt. Bei der Darst. des Barium-, resp. Strontiumsalzes war Vf. wegen der auftretenden Klümpchenbildung genötigt, zur Vollendung der Rk., die Klümpchen im Mörser zu zerreiben und von neuem zu glühen. Da einerseits bei Anwendung von Gebläsefeuer die Bildung des bleisauren Calciums in noch nicht fünf Minuten vollendet ist, u. andererseits die Ausgangsmaterialien wohlfeil sind (man kann direkt pulv. krystallisierten Kalkspat verwenden), so ist dem bleisauren Calcium eine technische Zukunft zuzusprechen. Bei der Darst. der fraglichen Salze in gröſserem Maſsstabe bedient man sich am besten eines Muffelofens, da das Hinzutreten reduzierender Gase etc. zu vermeiden ist. Im chemischen Verhalten stimmen alle drei Salze unter einander überein. Sie sind unl. in W., in welchem sie sich beim längeren Stehen etwas zersetzen. In trockener und kohlensäurefreier Atmosphäre sind sie völlig beständig, ebenso auch in höherer Temperatur bis zu einem gewissen Grade. Von den meisten Säuren werden sie augenblicklich zersetzt zu Bleisuperoxyd und dem entsprechenden Erdalkalisalz. Konzentrierte Schwefelsäure läſst neben der Bildung von Bleisulfat Sauerstoff entstehen. Verdünnte Essigsäure greift in der Kälte nicht an. Salzsäure giebt gelbgrüne Lsg., welche schon von selbst in freies Chlor, Bleichlorid und Erdalkalichlorid zerfällt; beim Erwärmen mit Salzsäure tritt Chlorentwickelung sofort auf. Zers. der Salze tritt noch ferner ein: a. beim Einleiten von Kohlensäure auf die in W. verteilten Körper, rascher beim gleichzeitigen Erwärmen. b. Bei Einw. von Dicarbonaten der Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur. c. Bei Einw. der Monocarbonate der Alkalien in höherer Temperatur. d. Mittels W. bei 150° C., wobei im letzteren Falle neben Bleisuperoxyd die Hydrate der Erdalkalimetalle gebildet werden. Zu bemerken ist noch, daſs

wie die Mono- und Dicarbonate der Alkalien auch die entsprechenden Salze des Ammoniums wirken.

Hinsichtlich der Anwendung des bleisauren Calciums kann dieselbe direkt geschehen, wo schwache und allmähliche Oxydation erwünscht wird, z. B. in der Glasindustrie als Ersatz der Mennige. Ausgedehnter wird die indirekte Anwendung, d. h. von Calciumplumbat in zerlegtem Zustande sein, so: a. zur Darst. von Bleisuperoxyd mittels Salpetersäure etc., b. zur Überführung des gelben Blutlaugensalzes in rotes, wobei die Zerlegung mittels Kohlensäure geschieht, u. infolge dessen neben in W. unl. Bleicarbonat und Calciumcarbonat als Nebenprod noch das wertvolle Kaliumcarbonat gewonnen wird. Diese Rk. erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2Fe(CN)_2(KCN)_4 + 2CaCO_3 + PbO_2 = Fe_2(CN)_6(KCN)_6 + K_2O + PbO + 2CaCO_3.$$

Zersetzter bleisaurer Kalk.

Das wieder erhaltene Bleicarbonat und Calciumcarbonat wird durch Glühen an der Luft von neuem in bleisaures Calcium übergeführt und ist daher wieder verwendbar. Da nun das rote Blutlaugensalz zu vielen Oxydationen dient, u. dasselbe bei abwechselnder Reduktion und Oxydation keinen Substanzverlust erleidet, so ist es ein vorzügliches Mittel, den wirksamen Sauerstoff des bleisauren Calciums auf solche Körper zu übertragen, bei welchen die direkte Einw. des Calciumplumbates aus wichtigen Gründen ausgeschlossen werden muſs. Schlieſslich ist das bleisaure Calcium in zers. Zustande (mittels Alkalidi- oder -monocarbonat) geeignet zur Darst. von *Sauerstoff im Groſsen*, indem das Bleisuperoxyd weit unter Rotglut den disponiblen Sauerstoff (das zweite Atom) abgiebt, während hierbei Calciumcarbonat unzers. bleibt, u. dann durch stärkeres Erhitzen unter Zutritt von Luft das bleisaure Calcium wieder erhalten werden kann. Letztere Zers. geschieht am besten mittels überhitztem Wasserdampf. — Hinsichtlich der Verwendung des bleisauren Strontiums u. Bariums wird dieselbe nur dann eine gröſsere sein, wenn man als Hauptprodukt Strontium- u. Bariumhydrat u. nur als Nebenprodukt Bleisuperoxyd gewinnen will. Die Zersetzung geschieht durch W. von etwa 150° C., also unter höherem Druck. Etwaige Verunreinigungen durch Blei lassen sich leicht aus den kaustischen Laugen durch Schwefelwasserstoff, bezw. lösliche Schwefelverbb. entfernen. (D. P. 136—42; 183—90; 226—31. Breslau.) WACHTER.

F. C. G. Müller, *Über die Fabrikation des Sauerstoffs mittels Bariumsuperoxyd.* Die Fabrikation ist erst kürzlich lebensfähig und technologisch bedeutungsvoll durch die Entdeckung geworden, daſs die Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs ohne jeden Temperaturwechsel bloſs durch Vermehrung oder durch Verminderung des Gasdrucks erzielt werden kann. Das durch Glühen von Bariumnitrat hergestellte BaO kommt in wallnuſsgroſsen, porösen Stücken in Flusseisencylinder von 1,5 m Länge und 0,15 m Durchmesser, welche in groſser Zahl in vertikaler Stellung durch das Deckengewölbe in eine gemeinsame Heizkammer hinabragen und durch das Gas eines darunter angeordneten Koksgenerators auf einer gleichmäſsigen Rotglut (etwa 800°) gehalten werden. In jeden Cylinder geht ein dünnes Eisenrohr bis auf den Boden, ein anderes durch den Deckel. Die ersteren vereinigen sich in einem gröſseren Rohr, welches mit der Luftpumpe in Verb. steht, die letzteren zu einem solchen, welches durch ein sich bei 1 Atmosphäre Überdruck öffnendes Ventil den Stickstoff ausbläst. Der Betrieb geht nun derart, daſs man abwechselnd 5 Minuten lang Luft durch die Apparate treibt und dann 5 Minuten durch bloſse Umsteuerung die Pumpe saugend wirken läſst, so daſs das Manometer auf 2 Zoll Quecksilber zurückgeht. Das angesogene Gas läſst man zuerst einige Sekunden lang ausblasen und leitet es dann in den Gasometer. Es besteht bis auf einen Stickstoffrest von 1—2% aus chemisch reinem Sauerstoff. Die Dauer des BaO soll Jahre betragen, falls die durch-

getriebene Luft vollkommen von H_2O und CO_2 befreit worden ist. Die ganze Fabrikation, welche eigentlich nur mechanischer Natur ist, macht einen ungemein guten Eindruck. Die Überwachung kann einem geübten Arbeiter überlassen werden. Die Selbstkosten des Sauerstoffs können sich bei einem wirklichen Grofsbetrieb kaum höher stellen, als die des Leuchtgases. Bis jetzt giebt es aber nur eine Verwendung im Grofsen, und zwar bei der Leuchtgasfabrikation. Man setzt nämlich dem rohen Gase vor dem Eintritt in die Reiniger 0,5% Sauerstoff zu. Dieser bewirkt, dafs der Kalk oder das Eisenoxyd weit besser ausgenutzt werden, indem gewissermafsen eine gleichzeitige Regeneration eintritt, und der Schwefel gröfstenteils als solcher ausgeschieden wird. Die Londoner Fabrik verkauft den Sauerstoff an die Laboratorien in stählernen Büchsen unter 120 Atmosphären Druck. Vf. sah in englischen Hüttenlaboratorien, wie man bei Kohlenstoffbestimmungen die Bombe direkt mit dem Verbrennungsapparat verband u. das Gas Blase für Blase ausströmen lassen konnte. Es kam ihm dabei der Gedanke, wie bequem sich auch beim chemischen Unterricht der Sauerstoff in dieser Form verwenden lassen müfste. (Ztschr. f. phys. u. chem. Unterricht; PZtg. **34**. 665—66.) ARENDT.

P. Phillips Bedson. *Die Darstellung von Aluminium aus Kryolith.* Vf. giebt in seinem vor der Versammlung der British Association in Newcastle gehaltenen Vortrage eine Beschreibung der Darst. von Aluminium aus Kryolith und der Fabrikation von Natrium nach dem Verfahren von NETTO, die genau mit der von letzterem gegebenen Darstellung (**89**. II. 824) übereinstimmt. (ChN. **60**. 199—201.) BODLÄNDER.

J. B. Readman, *Die Fabrikation von Ferrocyankalium.* Während in allen übrigen chemischen Industrien in den letzten Jahren zahlreiche Verbesserungen eingeführt sind, durch welche die Verluste bei der Fabrikation möglichst eingeschränkt werden, wird die Fabrikation von Ferrocyankalium noch immer derart betrieben, dafs 50—55% des eingeführten Stickstoffes verloren gehen. Man bringt trockene stickstoffhaltige Substanzen, wie: Horn, Leder, Wollenreste u. a. in in eisernen Gefäfsen geschmolzenes Kaliumcarbonat. Bei Einführung der organischen Substanzen steigt aus der M. eine Flamme auf, wobei ein grofser Teil des Stickstoffes als solcher, nicht als NH_3 entweicht. Das Eisen, welches für die Bildung des Ferrocyankaliums nötig ist, entstammt teils eingeführten Eisenfeilspänen, teils den Gefäfsen, die infolge dessen schnell abgenutzt werden. Die geschmolzene M. enthält Cyankalium und Schwefeleisen, wobei der Schwefel von der organischen Substanz stammt; sie wird gelöst und es bildet sich Ferrocyankalium durch Umsetzung nach der Gleichung:

$$13\,KCN + Fe_2S_3 = 2\,K_4Fe(CN)_6 + 2\,K_2S + KCNS.$$

Aus der von der ungelöst bleibenden Kohle, die zum Entfärben von Paraffin Verwendung findet, getrennten Lsg. krystallisiert nach dem Eindampfen Ferrocyankalium; die Mutterlaugen, die 60% der Pottasche enthalten, dienen nach dem Eindampfen zur Herstellung neuer Mengen von Cyanverbb. Hat sich die Pottasche mit der Zeit zu sehr an Schwefelverbb. und anderen Unreinheiten angereichert, so wird sie durch Calcinierung gereinigt.

Um einen rationelleren Weg der Fabrikation zu ermitteln, hat Vf. vorläufig einige Laboratoriumsversuche angestellt. Trockenes NH_3 wurde über zur Rotglut erhitzte Holzkohle geleitet, die mit Kali, Natron, Kalk oder Baryt imprägniert und mit Eisenfeilspänen gemischt war. Das Ammoniak wurde aus Salmiak und gebranntem Kalk entwickelt. Die Kohle befand sich in einer eisernen Röhre, die in einem Verbrennungsofen erhitzt wurde. In der folgenden Tabelle sind die Einzelheiten und Ergebnisse der Versuche mitgeteilt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Kaliumcarbonat . . .	100	100	100	100	100	100	100	—	50	33,3	—	—	— 1
Natriumcarbonat . . .	—	—	—	—	—	—	—	100	50	66,6	—	—	—
Baryt (BaO)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
Ätzkalk ($Ca(OH)_2$) . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
Natronkalk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Chlorammonium . . .	50	50	50	50	37,5	25	20	50	50	50	100	100	25
Eisenfeilspäne	50	25	50	—	12,5	50	50	12,5	12,5	25	100	100	25
Holzkohle	250	200	250	200	200	250	250	200	200	200	400	400	100
Trockene gesätt. Holzk.	400	325	407	300	296	387	379	295	282	287	600	600	225
Gewicht des unl. Teiles des Rohproduktes . .	319	266	314,5	273	256,5	304,5	334	266	242,5	205	500	510	223
Gewicht des erhaltenen krystall. $K_4Fe(CN)_6$.	20,6	31,6	35,1	28,8	33	29,2	26,5	9,6	16,2	16,2	—	—	Sp.
Stickstoff darin	4	6,2	7,1	5,7	6,5	5,7	5,2	1,9	3,4	3,4	—	—	—
Kalium darin	7,6	11,6	13,3	10,6	12,2	10,7	9,8	3,5	5,9	5,9	—	—	—
% Kalium verbraucht .	13,4	20	23,5	18,7	21,5	18,9	17,3	—	—	—	—	—	—
% Kalium wiedergefund.	86,6	80	76,5	81,3	78,5	81,1	82,7	—	—	—	—	—	—
% N verbraucht . . .	30,7	48	54,9	43,8	66,3	87,6	100	14,6	26,1	26,1	—	—	Sp.
% N verloren	69,3	52	45,1	56,2	33,7	12,4	—	85,4	73,9	73,9	ganz	g.	ganz

Aus den Versuchen geht hervor, daſs Baryt sich unter den Versuchsbedingungen nicht mit Kohlenstoff und Stickstoff zu einer Cyanverb. vereinigte, was auffällig ist, weil nach einigen Angaben Baryt in Ggw. von Kohle den Stickstoff der Luft zu Cyan binden kann. In Gegenwart eines groſsen Überschusses von Kali im Vergleiche zu dem Stickstoffe wird dessen gesamte, im NH_3 enthaltene Menge in Cyanverb. übergeführt; die Ggw. oder Abwesenheit von Eisenfeilspänen ist auf dieses Resultat ohne Einfluſs (Versuch VII und XIV). Wurde Luft unter den gleichen Versuchsbedingungen über glühende Kohlen geleitet, so entstanden keine Cyanide. Vf. beabsichtigt, die Verss. fortzusetzen. (Vortrag vor der British Association; JSL. 8. 755 bis 759. Edinburgh.) Bodländer.

C. Rössler, *Über das Feinmachen des Blicksilbers und die Gewinnung des darin enthaltenen Wismutes.* Nach einem der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler“ patentierten Verfahren (DRP. 45194 vom 3/5. 1884) erfolgt die Reinigung des Silbers von Blei und Wismut durch Behandlung mit Silbersulfat. Man schm. das Blicksilber im Graphittiegel ein und giebt auf das geschmolzene Metall eine Schicht von Quarzsand, in deren Mitte man das Silbersulfat einrührt; es bildet sich eine zähe, dickflüssige Schlacke, welche das durch Umsetzung mit dem Silbersulfat gebildete Blei- und Wismutsulfat aufnimmt. Die Schlacke wird wiederholt abgehoben, bis das Silber ganz fein ist. Das Blei geht wesentlich nur in die ersten, Wismut in die letzten Schlacken über. Aus letzteren gewinnt man das Wismut, indem man das fein gemahlene Material mit Soda und Kohle schm. und das geschmolzene Metall zu Granalien ausgieſst. Diese verkocht man in einem eisernen Kessel mit konz. H_2SO_4 bis zur völligen Überführung in Sulfat unter Vermeidung eines allzu groſsen Überschusses an Säure. Das Sulfat ist in k. W. l., die Lsg. trübt sich aber schon, wenn man sie wenige Tage bei Zimmertemperatur stehen läſst, und läſst fast das gesamte Metall bei Erwärmung auf 50° in Form der Verb. $Bi_2O_3.2SO_3 + 2H_2O$ fallen. Bei wenigen Graden über 0° bleibt die Lsg. tagelang ganz klar. Demgemäſs l. man das Sulfat unter starker Abkühlung in verd. H_2SO_4 von 20° B. in einem mit Blei ausgefütterten Holzständer, dekantiert von dem Bleisulfat in einen zweiten Ständer, fällt dort das Silber durch Cementkupfer und bringt möglichst schnell die Wismutlösung in ein drittes Gefäſs, worin sie durch Einleiten von Dampf

auf 50° erwärmt wird. Das ausgeschiedene Wismutsulfat wird auf ein Filter gebracht, während das Filtrat eine mit möglichst k. W. umgebene Kühlschlange passiert und in dem ersten Gefäfse wieder zum Lösen neuer Mengen des Sulfats verwandt wird. Das auf dem Filter ausgewaschene Wismutsulfat wird mit HCl übergossen und durch metallisches Eisen cementiert. Der Metallschlamm wird gewaschen, gepreßt und unter Zusatz von etwas Kohle in einem Graphittiegel zusammengeschmolzen. Ein kleiner Teil des Wismuts bleibt übrigens beim Bleisulfat und beim silberhaltigen Cementkupfer; er wird aus dem gewaschenen Schlamme mit HCl extrahiert, und die Lsg. wird zusammen mit dem Sulfate cementiert. Die silberreichen Schlämme, welche bei der Verarbeitung von silberhaltigem Cementkupfer zurückbleiben, enthalten 0,5—5% Wismut; in alten Scheidemünzen finden sich 20 g, im Scheidesilber 2—5 g Wismut auf 100 kg. Bevor die Zinkentsilberung, bei welcher das Wismut in dem Blei verloren geht, eingeführt war, enthielten fast alle Blicksilbersorten 10—100 g Wismut in 100 kg. Zum raschen Nachweise von Wismut und Blei im Silber versetzt man die salpetersaure Lsg. mit etwas Essigsäure und übersättigt mit NH_3. Ein weifser, voluminöser Nd. zeigt die Ggw. von Wismut an. Zum Filtrate fügt man etwas Ammoncarbonat; ist Blei vorhanden, so entsteht ein pulveriger Nd. (BHZ. **48**. 387—89. Frankfurt a/M.) BODLÄNDER.

A. Wohl und **K. v. Niessen**, *Lösbare Bestandteile des Rübenmarks.* Als Ausgangsmaterial für die Verss. diente eine gröfsere Rübenmenge von durchaus normaler Zus. Von diesen Rüben wurden etwa zwei Zentner in Schnitzel von 1 mm Stärke verwandelt und in der Diffusionsbatterie systematisch ausgelaugt. Bei der Behandlung dieser entzuckerten Schnitzel mit sehr verd. Oxalsäure gingen in 4 Stdn. ca. 45% in Lsg., während durch Wasser in etwa 30 Stdn. 32,7% der Trockensubstanz gel. werden. Die hierbei mit in Lsg. gehenden Aschenbestandteile lassen sich durch Überführung in Chloride nicht vollständig diffusibel machen und sind zum überwiegend gröfseren Teile jedenfalls chemisch an die Pektinsubstanzen gebunden. Die Pektinsubstanzen liefern beim Verzuckern Arabinose. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt das Rübenmark bis zu 13% Schleimsäure. Da diese Säure bisher nur aus solchen Kohlehydraten erhalten worden ist, die Galaktosegruppen enthalten, so ist der Schlufs gerechtfertigt, dafs in der Pektinsubstanz auch Entwässerungsprodd. dieser Zuckerart, also Galaktane, vorhanden sind. Ob die Pektinsubstanzen lediglich aus Arabin und Galaktan bestehen und wesentliche Bestandteile sonst nicht enthalten, kann erst durch weitere Unters. entschieden werden. (ZRüb. 1889. 924—32. 26/10.) SACHSSE.

J. Baumann, *Beurteilung von Pellet's Wasserdigestion der Rüben.* PELLET stützt bekanntlich seine Methode der wss. Digestion auf die Behauptung, dafs es in der Rübe keine optisch aktiven Körper gebe, die durch Bleiessig, event. mit Zusatz von Essigsäure nicht ebenso unschädlich gemacht würden, wie durch A. Indes hat PELLET nur von einem Körper, dem Asparagin, den Beweis hierfür erbracht, und dessen Verhalten dürfte wohl auch der Grund für den Essigsäurezusatz geworden sein. Vf. hat nun eine Anzahl der in betracht kommenden Stoffe, wie Asparagin, Asparaginsäure, Äpfelsäure, Arabinsäure und Invertzucker, gegen Bleiessig und Essigsäure geprüft, wobei dieselben teils in der wss. Lsg. allein, teils bei Anwesenheit von Zucker, resp. Rübensaft angewandt wurden. Die durch Bleiessig hervorgerufene starke Rechtsdrehung des Asparagins läfst sich in der That durch einen Tropfen Essigsäure beseitigen, und auch die Asparaginsäure verhält sich dem Asparagin ähnlich. Essigsäure hebt die Drehung auf, doch sind bei erheblichem Überschusse von Bleiessig auch gröfsere Mengen Essigsäure notwendig. Die Drehung der Äpfelsäure ist dagegen durch Bleiessig und Essigsäure nicht zu beseitigen, auch auf die optische Aktivität der Arabinsäure hat Zusatz von Essigsäure keinen Einfluſs, während ein grofser Überschufs von Bleiessig die Drehung nur unerheblich vermindert. Ähnlich

der Arabinsäure dürften sich auch das von v. LIPPMANN nachgewiesene Galaktan und SCHEIBLER's Dextran verhalten. Die Drehung des Invertzuckers wird durch Bleiessig etwas vermindert, dagegen scheint Essigsäure die ursprüngliche Drehung wieder herzustellen.

Die erhaltenen Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, daſs von dem in der Rübe nachgewiesenen, die Polarisation beeinflussenden Körpern nur Asparagin und Asparaginsäure durch PELLET's Verfahren unschädlich gemacht werden, während Arabinsäure, die neben dem Galaktan wohl die Hauptrolle unter den optisch aktiven Nichtzuckern spielen dürfte, sowie Äpfelsäure und Invertzucker nicht oder nur unerheblich beeinfluſst werden. Solange also PELLET das Vorkommen dieser Körper nicht leugnen kann, wird seinem Verfahren die wissenschaftliche Grundlage fehlen. Aber auch die praktische Grundlage, die PELLET durch eine groſse Anzahl Vergleichsanalysen gegeben hat, ist nur recht schwach, da die von ihm vernachlässigten Differenzen nicht ohne weiteres als aus Versuchsfehlern herrührend angesehen werden können. (ZRüb. 1889. 936—42. 26/10.) SACHSSE.

Edmund O. v. Lippmann, *Über krystallisierten Traubenzucker.* Im Anschluſs an seine früheren Mitteilungen über das CORDS-VIRNEISEL'sche Verfahren zur Darst. von Traubenzucker (**88.** 1073) teilt Vf. die Ergebnisse von Unterss. einiger Nachprodd. derselben Fabrik mit. Dieselben bilden rötliche, durchscheinende, feste Stücke von groſser Härte und Beständigkeit, die aus zahlreichen, mehr oder minder ausgebildeten, dicht verwachsenen Krystallen von bedeutender Gröſse bestehen. Sie enthalten 4,75 % W., 91,84 % Traubenzucker (durch Polarisation ermittelt; mittels FEHLING'scher Lsg. wurden 92,20 % gefunden), 0,219 % Asche, 3,191 % Nichtzucker, 96,44 Reinheitsquotient. Eine Lsg., die in 100 ccm 4,61 g Traubenzucker enthielt, drehte unmittelbar nach dem Auflösen 99,68°, nach 24 Stunden 52,49°; diese Zahlen entsprechen fast genau den für die Birotation der reinen Glykose angegebenen. Daſs die Reduktionsmethode eine höhere Ziffer ergab, als die Drehung, spricht für die Abwesenheit hochdrehender Dextrine. Der Zucker besteht demnach aus Glykoseanhydrid; er konnte, ohne sich zu verändern oder zu schmelzen, bis fast auf 140° erwärmt werden. Bei der Vergärung wurde ein Traubenzuckergehalt von 92,74 % ermittelt, woraus gefolgert werden könnte, daſs auch ein Teil des Nichtzuckers vergärbar sei. (ChZ. **13.** 1474.) BODLÄNDER.

A. Schneider, *Wie lassen sich die toten Punkte bei der Kunsthefenbereitung umgehen?* Diese von DELBRÜCK (**89.** II. 950) angeregte Frage wird Vf. praktisch in seiner Brauerei verfolgen und giebt einige Gesichtspunkte an, nach welchen er verfahren will. (ZSp. **12.** 297. 23/10. Nedlitz.) PROSKAUER.

Johann Ernst Brauer, *Wie lassen sich die toten Punkte bei der Kunsthefenbereitung umgehen?* Vf. hat schon früher ein Verfahren angegeben, Spaltpilze durch Andämpfen des Hefengutes mittels eines Dampfmaischholzes auf 60° R. und durch Zusatz geringer Mengen H_2SO_4 zu unterdrücken. Wenn tadelloses Malzgetreide zur Verfügung steht, so verfährt man wie folgt: Man maischt ein Hefengut von hoher Konsistenz (24—25° BALLING) und verwendet dazu süſse gesiebte Maische, etwas Malz und etwas saures Hefengut bei 46—48° R., wodurch der Verzuckerungsprozeſs vervollkommnet wird und eine Aussaat von Säurefermenten stattfindet. Nach 4 Stdn. dämpft man auf 60° R. an, läſst über Nacht bedeckt stehen und stellt die Hefe um 3 Uhr Nachm. bei 14—15° R. an. Am dritten Tage 7 Uhr morgens wird die Mutterhefe abgenommen und sofort gekühlt. Die Hefe hatte 16 Stdn. Gärzeit, wird in dieser bis auf 11—12° BALLING vergoren sein und sich bis auf 21° R. angewärmt haben. Bei 23° R. wird dann die Hefe unter Zusatz von 0,5% H_2SO_4 vorgestellt. So treten keine „Pausen“ ein, und die Hefe bleibt „rein“. (ZSp. **12.** 297. 23/10.) PROSKAUER.

L. Schärtler, *Spiritusveredelung.* Vf. schlägt vor, für Zwecke der Parfümerie, der Erzeugung von Franzbranntwein, Mundwässern u. dgl. gereinigtem Spiritus die letzten Spuren Fuselöl durch Oxydation des letzteren mittels $KMnO_4$ zu benehmen. Die dazu nötige Menge $KMnO_4$ ist durch einen Vorversuch zu ermitteln, gewöhnlich genügen etwa 0,15 g auf 1 l Spiritus. $KMnO_4$ wird in wss. Lsg. zugesetzt, nach 48 Stdn. der Spiritus vom N abfiltriert. Im Grofsen bedient man sich dazu der Filterpresse und wird besonders jene von Fr. Vaníček (Kuttenberg) empfohlen. Der so gereinigte Spiritus enthält dann an Stelle des Fuselöls Spuren von Amylvalerat. (Č. **7**. 386—87. Budin.) Janeček.

Carl Buisson, *Über Kunstwein.* Vf. untersuchte zwei Muster Kunstwein aus einer und derselben Quelle. Das eine, eben dem Fasse entnommen, erinnerte im Geschmacke an einen geringen, stark gewässerten Landwein, das andere an dünnen, faden Essig. Beide stellten weingelbe, klare Fll. dar. Der Säuregehalt der ersteren Fl. betrug auf Weinsäure berechnet 0,4905%, der der zweiten = 1,8750%. A. = 1,9 u. 1%. Die übrigen Werte waren bei beiden Sorten gleich. Extrakt = 0,641%. Asche = 0,093%. Die Asche enthält nur Ca, H_2SO_4, Spuren CO_2, ganz geringe Spuren K und Na, keine Phosphorsäure, ein Zeichen, dafs der Wein nicht, wie von den Fabrikanten angedeutet wird, aus Rosinen und Korinthen, sondern wohl lediglich aus Sprit, Weinsteinsäure, etwas gebranntem Zucker und W. hergestellt wird. Im Verhältnis zu den Durchschnittsweifsweinen des Breisgaues, aus welchem der Kunstwein stammt, enthält letzterer: $^1/_4$ A., $^1/_1$ Säure, $^1/_2$ Extrakt und $^1/_2$ Asche. In Berücksichtigung, dafs die Barauslagen zur Fabrikation höchstens 6 M. pro Hektoliter betragen, während der Hektoliter zu 15—16 M. verkauft wird, und dafs dieser Kunstwein wegen des geringen Alkoholgehaltes nur sehr wenig haltbar ist und zu Essigsäure oxydiert wird, wäre die genaue Überwachung der Fabrikation von Kunstwein durch einen Gesundheitsrat wohl am Platze. Es ist wohl zu bezweifeln, dafs ein derartiger Kunstwein bei länger andauernder Aufnahme in den Körper der Gesundheit zuträglich ist. (Ar. **227**. 924—27. 31/10. Emmendingen.) Wachter.

Holzner, *Berechnung des Extraktgehaltes der angestellten Würze.* Um die von Balling aufgestellte Formel zur Berechnung des Extraktgehaltes (e) der angestellten Würze aus dem Extraktreste (ε), und dem Alkoholgehalte (A) des Bieres durch einen hinreichend genauen Näherungswert zu ersetzen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Die einen suchten den Fehler, welcher entsteht, wenn man $e = \varepsilon + 2A$ setzt, durch eine Korrektur zu verbessern. Andere bestrebten sich, einen genaueren Näherungswert, als die Formel $e = \varepsilon + 2A$ ist, dadurch zu erhalten, dafs der Koeffizient von A durch eine andere konstante Zahl ersetzt wird. Zur Berechnung dieses Koeffizienten (x) hat man die Gleichung:

$$\varepsilon + xA = \frac{\varepsilon + 2{,}0665\ A}{1 + 0{,}010\,665\ A},$$

woraus dann durch leicht ersichtliche Umformung folgt:

$$x = \frac{2{,}0665 - 0{,}010\,665\ \varepsilon}{1 + 0{,}010\,665\ A} \text{ oder annähernd } x = \frac{194 - \varepsilon}{94 + A}.$$

Der erhaltene Koeffizient ist also eine Funktion von ε und A der Art, dafs der Zähler des Bruches, der x darstellt, für dasselbe Bier zunimmt, sobald der Nenner zunimmt und umgekehrt. Bei gut vergorenen Lagerbieren sei $\varepsilon = 6{,}5$ und $A = 3{,}9$, in diesem Falle ist $x = 1{,}9174$ (abgerundet 1,92). Für schwanke Schänkbiere möge $\varepsilon = 5$ und $A = 2{,}5$ angenommen werden, dann ist $x = 1{,}9609$ (1,96). In dem ersten Falle ist dann $e = \varepsilon + 1{,}92\ A = \varepsilon + 2A - 0{,}08\ A$, und in dem zweiten $e = \varepsilon + 1{,}96\ A = \varepsilon + 2A - 0{,}04\ A$. Bei genauerer Betrachtung dieser Art, den

Näherungswert zu finden, sieht man, daſs sie von der früher vom Vf. angeführten im wesentlichen nicht verschieden ist. Setzt man nämlich in die Gleichung: $e = \varepsilon + xA$ den Wert von x ein, so wird:

$$e = \varepsilon + \frac{(2{,}0665 - 0{,}010\,665\ \varepsilon)\ A}{(1 + 0{,}010\,665\ A)}.$$

Durch Umformung erhält man schlieſslich:

$$e = (\varepsilon + 2A) - \frac{(0{,}010\,665\ \varepsilon + 0{,}021\,33\ A - 0{,}0665)\ A}{1 + 0{,}010\,665\ A}.$$

Hieraus folgt, daſs auch bei dieser Art, den Näherungswert für den Extraktgehalt der angestellten Würze zu berechnen, der Ausdruck $\varepsilon + 2A$ eine Korrektur erfährt, welche eine Funktion von ε und A ist. Da aber ε selbst wieder von A abhängt, so kann die Korrektur als eine Funktion des prozentischen Alkoholgehaltes allein betrachtet und sogleich auch durch A allein ausgedrückt werden. In den entwickelten Formeln $e = \varepsilon + 2A - 0{,}08\ A$ und $e = \varepsilon + 2A - 0{,}04\ A$ wurde der ganze Ausdruck $\frac{(0{,}010\,665\ \varepsilon + 0{,}021\,33\ A - 0{,}0665)}{1 + 0{,}010\,665}$ gleich gesetzt 0,08, bez. 0,04. (ZBr. 1889. 409—10. 2/11.) Sachsse.

Lowthian Bell, *Über Wassergas*. Vf. wendet sich in einem vor der Versammlung des „Iron and Steel Institute“ in Paris abgehaltenen Vortrag gegen die übertriebene Wertschätzung des Wassergases. Letzteres werde sehr warm empfohlen und das Argument dafür geltend gemacht, daſs sich mit demselben die europäische Industrie die Vorteile sichern könne, die der nordamerikanischen aus der Benutzung des Naturgases erwachsen. Aber dieser Vergleich ist nicht zutreffend, das Naturgas entquillt dem Boden und kann ohne Mühe gewonnen werden, während wir, um Wassergas zu erhalten, erst die Kohle graben, transportieren und in ein Gas verwandeln müssen, welches noch dazu mit Stickstoff reich beladen ist. Die Fabrikation des Wassergases besteht bekanntlich darin, daſs in einem hohen Schacht Koks entzündet, und durch Einblasen von Luft auf eine hohe Temperatur gebracht wird; dabei entsteht das *Generatorgas* mit etwa 68 % Stickstoff und 32 % eines aus Kohlenoxyd und KW-stoffen bestehenden Gemenges. Nachdem der Koks auf eine genügend hohe Temperatur gebracht ist, wird die Luftzufuhr abgestellt und Wasserdampf eingeblasen; es entsteht nunmehr *Wassergas*, bestehend aus gleichen Raumteilen Wasserstoff und Kohlenoxyd. Durch den Wärmeverbrauch bei der Bildung des Wassergases wird die Temperatur des Koks wieder herabgedrückt, man muſs den Wasserdampf abstellen, Luft einblasen und so von neuem Generatorgas erzeugen. Die Fabrikation ist also eine zwischen Wassergas und Generatorgas alternierende, und man erhält auf ein Teil Wassergas 3 Tle. Generatorgas. 100 Tle. Kohlenstoff, die 800 000 Cal. bei direkter Verbrennung liefern würden, geben Wassergas mit 262 320 Cal. (122 304 aus 4,16 Gewichtsteilen Wasserstoff und 140 016 aus 58,34 Tln. CO) und Generatorgas mit 420 000 Cal. (aus 175 Tln. CO); es würde sich also ein Verlust von 14,68 % der Wärmemenge ergeben. Noch ungünstiger wird das Ergebnis, wenn man in betracht zieht, welche Menge Kohle nötig ist, um 100 Tle. Koks zu erhalten; dann ist der Verlust bei Darstellung von Wassergas und Generatorgas gegenüber der direkten Verbrennung der Kohle noch bedeutender, nämlich 37 %. Hinzukommen die bedeutenden Kosten der Überführung der Kohle in die Gase, die nach den Angaben des Leiters eines mährischen Werkes sich auf 12,20 M. für die Tonne Kohle stellen.

Zu Gunsten des Wassergases wird dagegen geltend gemacht, daſs die Wärmeausnutzung dabei eine gröſsere sei, als bei direkter Verbrennung der Kohle. Die vollkommenere Verbrennung könne nicht die Ursache sein, da nach des Vfs. Be

obachtungen die Oxydation in einem Falle so vollständig sei wie im anderen (?). Nur der Rauminhalt und die Temperatur der Verbrennungsgase könne einen Unterschied bedingen. Um (theoretisch) diese Verhältnisse aufzuklären, wird folgende Berechnung aufgestellt. 100 Teile Kohlen geben, im gewöhnlichen Ofen verbrannt, 100 × 7200 = 720 000 Calorien. Das Gewicht der Kamingase ist 1129 (unter Berücksichtigung des Sauerstoffes in der Kohle), ihre Temperatur 427°, ihre spezifische Wärme 0,24, also der Wärmeverlust 115 700 Calorien = 16.07%. Aus 100 Teilen Kohle entsteht im Siemensofen ohne Dampf Generatorgas mit 614 403 Calorien und 1129 Teile Kamingase von 377° u. 0,24 spezifischer Wärme, also mit 102 151 Calorien Wärmeverlust = 16,61%. Bei Einführung von Dampf, also alternierender Bildung von Wassergas u. Generatorgas, liefert das erstere 184 016, das letztere 454 000 Cal.; der Wärmeverlust beider beruht auf dem Abgang von 779,7 Tln. Kamingasen von 377° u. 0,24 spezifischer Wärme, also 70 547 Calorien = 11,05%. Es liefern also je 100 Einheiten Kohle bei direkter Verbrennung 83,93% der theoretischen Wärmemenge an nutzbarer Wärme, bei vorheriger Verwandlung in Generatorgas 71,14% u. bei Umwandlung in Wassergas u. Generatorgas 78,8%. Wo eine intensive Hitze erforderlich ist, wird das Wassergas Verwendung finden können, freilich auf Kosten eines Wärmeverlustes, der um so bedeutender wird, wenn man nicht das gleichzeitig gebildete Generatorgas genügend verwenden kann; letzteres repräsentiert ja 71% der Heizkraft der ganzen Summe. Calorisch wird durch die Wassergasbereitung kein Gewinn erzielt und zu dem Verluste treten noch die sehr erheblichen Herstellungskosten.

In der sich an den Vortrag anschliefsenden, sehr lebhaften Diskussion trat besonders Wildy, Oberingenieur der Leeds sorge, lebhaft den Ausführungen des Vf's. entgegen. Der Hauptzweck des Wassergases sei doch der, den Brennstoff in eine bequemer handliche Form überzuführen u. seine Regulierung mit einem Mindestmafs von Arbeitsaufwand und Schmutz in der Hand zu haben. Die Kosten der Herstellung des Wassergases habe Bell um 250% zu hoch angegeben; namentlich deshalb, weil es nicht nötig sei, Koks anzuwenden. Die vollständigere Verbrennung gasförmiger Brennstoffe werde allein durch einen Blick auf die Kamine bewiesen, die bei direkter Kohlenfeuerung einen dichten Rauch entwickeln. Die intensivere Hitze, die bei Verbrennung von Wassergas erreicht werde, mache es möglich, eine in Ausführung begriffene Arbeit schnell fertig zu stellen, ein solcher Fall liege bei Herdschmelzöfen vor, und wenn dabei das Einschmelzen u. die Reinigung des Einsatzes in einer kürzeren Zeit als gegenwärtig geschehen könne, so erzielt man mit dem auf die Schmelzeinrichtung verwendeten Kapital eine gröfsere Erzeugung. Wildy führt für diese Angaben zahlenmäfsige Belege an, aus denen sich bei Verwendung von Gas anstatt festen Brennmaterials Ersparnisse von 39—55% ergeben.

Dowson hebt als besonderen Vorteil gasförmiger Brennstoffe hervor, dafs man dieselben mittels der Abhitzegase erwärmen könne. Es sei ferner zu bedenken, dafs bei festem Brennstoffe fast die doppelte der theoretischen Luftmenge zur Verbrennung nötig sei, und dafs die durch den Kaminzug mit fortgerissene Luft einen nicht unerheblichen Teil Wärme mit sich nehme. Bei Gas brauche man keinen so grofsen Überschufs an Luft und fast gar keinen Kaminzug. Ein Nachteil des Wassergases sei die unterbrochene Darst. desselben und die grofse Menge des als nicht immer verwendbares Nebenprod. abfallenden Generatorgases. Besonders grofs sei der Vorteil gasförmigen Brennmaterials bei Gaskraftmaschinen, die heute auch für hohe Kräfte gebaut werden und den Nutzeffekt guter Dampfmaschinen mindestens erreichen.

Loomis macht darauf aufmerksam, dafs die Besitzer der nordamerikanischen Gasquellen das Gas nicht unter dem doppelten Kohlenpreise verkauften. Wenngleich also die Werke, welche das Gas benutzen, an Kohle nichts sparen, so haben sie bessere Fabrikate und geringere Löhne; es beweise dies den hohen Vorteil der

Verwendung gasförmiger Brennstoffe. Wassergas, Generatorgas und Leuchtgas sollte man aus den billigsten und schlackenhaltigsten Kohlen darstellen. — Loomis macht im Anschluſs hieran Mitteilungen über die Darst. und Anwendung gasförmiger Brennstoffe in Amerika.

Fox kritisiert die von Bell über die Kosten der Darst. von Wassergas gegebenen Zahlen. Für Beleuchtungszwecke, wobei durch die nicht leuchtende Flamme des Wassergases Magnesianadeln oder Kämme glühend gemacht werden, sei Wassergas billiger und besser als Leuchtgas und viel billiger als elektrisches Licht.

Kupelwieser, Leiter der Witkowitzer Eisenwerke in Mähren, hat mit der Wassergasbereitung keine guten Erfahrungen gemacht; die ihm zu Gebote stehende Kohle sei nicht sehr gut für Wassergasdarstellung geeignet. Da man einen Apparat 10—20 Minuten auf Generatorgas und $3^1/_2$—4 Minuten auf Wassergas arbeiten lasse, sei es nicht möglich mit *einem* Apparate einen kontinuierlichen Puddel-, Schweiſs- oder Schmelzbetrieb zu führen. Der Wärmeverlust bei der Wassergaserzeugung sei nicht unerheblich; das Wassergas verlasse den Apparat mit 1000—12000 Wärme u. müsse erst abgekühlt und gereinigt werden, ehe es in den Gasometer übergeführt werde. Wärmeverluste entstehen auch durch die Kühlung des Apparates und durch den Koksverlust von 6% bei der Reinigung. Bei einem guten in der Nähe des Ofens angebrachten Generator seien alle diese Wärmeverlustquellen vermieden.

Frederic Abel glaubt, daſs für Beleuchtungszwecke in vielen Fällen Wassergas das Leuchtgas zweckmäſsig ersetzen könne; doch sei in geschlossenen Räumen Vorsicht nötig.

Friedrich Siemens hat gefunden, daſs nicht leuchtende Gase für Heizungszwecke im Ofen von sehr geringem Werte und nur dort von Bedeutung seien, wo die Wärmedurch Berührung übertragen werde; solche Gase, zu denen auch Wassergas gehöre, strahlen nicht in genügendem Maſse Licht und Wärme aus. Man müſste also das Wassergas für Heizungszwecke mit kohlenstoffreicheren Gasen mischen, und das setze einen verwickelten Betrieb voraus.

Bell selbst erwidert auf die Bemerkungen von Fox, daſs, wenn auch augenblicklich der für das Wassergas verwendete Koks aus den Leuchtgasfabriken billig sei, dies doch nicht mehr der Fall sein würde, wenn die Gasanstalten zum Teil durch Wassergasanstalten verdrängt sein würden. (St. **9**. 925—31. Nov.) Bodländer.

Patente.

E. Fischer, Stuttgart, *Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid.* Die Überführung von o-Nitrobenzylchlorid in o-Nitrobenzaldehyd wird in der Weise ausgeführt, daſs zunächst durch Erhitzen des ersteren in alkohol. Lsg. mit essigsauren, benzoësauren u. dergleichen mehr Salzen Ester hergestellt werden, welche entweder direkt durch Oxydation mit Superoxyden, Kaliumdichromat etc. in den Aldehyd übergeführt, oder aber zunächst in o-Nitrobenzylalkohol verwandelt werden, aus welchem dann der Aldehyd gewonnen wird. (Pbl. **10**. 638; DRP. 48 722. 17/10. 1888.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von p-Oxybenzoësäure.* Bei der bekannten Darstellung von p-Oxybenzoësäure durch Überleiten von Kohlensäure über Phenolkalium bei 200—220° oder durch Erhitzen von salicylsaurem Kalium auf 210° wird Phenol, bezw. Phenol und Kohlensäure abgespalten. Diese Abspaltungen werden vermieden, wenn man nicht im offenen Gefäſs, sondern unter Druck arbeitet. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48 356. 14/11. 1888.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 25. 21. Dezember.

Apparate.

R. Reynolds, *Sind Glasflaschen löslich?* REUTER hat über das Verhalten von Chloralhydrat in Glasflaschen berichtet (**89**. II. 562). Vf. nimmt bezug darauf, teilt einige Erfahrungen über die Einw. von W. u. Lsgg. organischer Substanzen auf die Glasmasse mit u. empfiehlt als Reagens, ob das Glas angegriffen wird, eine Kongolsg. (PTr. Nr. 1004. 230—31. 21/9.) PROSKAUER.

Gustav Christ, *Heifsluftmotor.* Als Betriebskraft für Rührwerke wird der in Fig. 80 gezeichnete Apparat empfohlen; derselbe verbraucht bei 10stündiger Arbeitszeit für 10 Pfge. Spiritus. Der Motor ist von GUSTAV CHRIST, Berlin, Blumenstrafse 74 zu beziehen. (PZtg. **34**. 626.) BODLÄNDER.

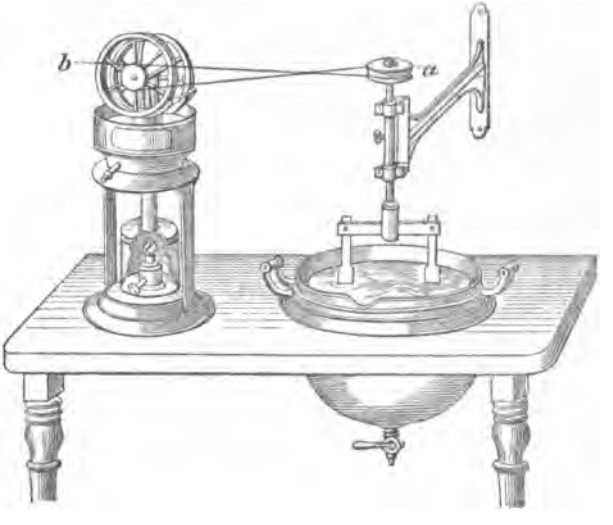


Fig. 80.

Frederik J. Smith, *Biegsames Rohr mit Wassermantel.* Wenn man genötigt ist, ein zu analysierendes Gasgemenge durch Kautschukschlauch zu leiten, läuft man Gefahr, durch Diffusion der Gase Fehlerquellen einzuführen. Vf. beseitigt diese Gefahr dadurch, dafs er über den Schlauch einen weiteren schiebt, der an beiden Enden mit einem über den engeren Schlauch passenden Glasrohr versehen ist. Man befestigt das eine Ende mit Bindfaden, füllt den Zwischenraum zwischen beiden Schläuchen mit W. oder einer anderen geeigneten Fl. u. bindet dann auch das andere Ende fest um den inneren Schlauch. (ChN. **60**. 187. Oxford.) BODLÄNDER.

Eustace Thompson, *Ein einfacher Ersatz für den Kipp'schen Apparat.* Ein Arrangement von zwei durch ein Heberrohr verbundenen Flaschen, das sicher schon unzählige Male zusammengestellt worden ist, ehe der Vf. es beschrieb, und zu-

sammengestellt werden wird auch von solchen, die des Vf's. Beschreibung nicht kennen. (ChN. **60**. 228.) BODLÄNDER.

Walther Hempel, *Über einen Abdampfapparat, welcher für ganz kleine Gefäfse die Anwendung der Oberhitze gestattet.* Die Einrichtung beruht auf demselben Prinzip wie die vom Vf. früher (**88**. 568) beschriebene. *A* ist ein möglichst grofser umgekehrt aufgestellter Argandbrenner, *D* ein Porzellanrohr, durch *G* getragen, mit aufgesetztem gläsernen Schornstein *F*, *M* ein verstellbares Tischchen, *L* ein abgesprengtes Becherglas, T ein Tiegel, in welchem sich die abzudampfende Fl. befindet.

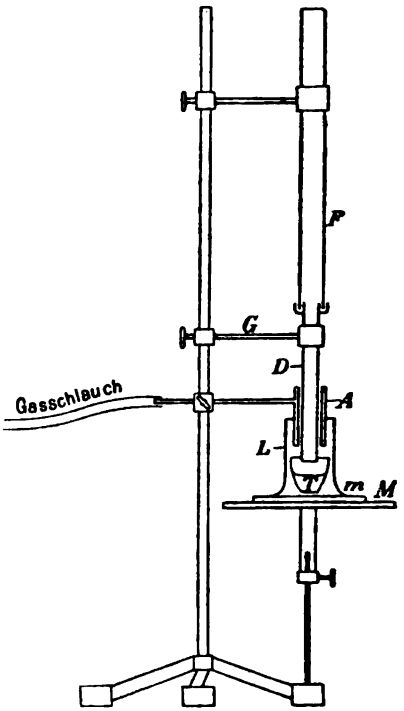


Fig. 81.

Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so verfährt man nach des Vf's Anweisung wie folgt.

Man stellt zunächst Porzellanrohr *D* u. Glasrohr *F* so hoch, dafs sich das untere Ende des ersteren etwa in der Mitte des Argandbrenners befindet, dann zündet man das Gas an u. reguliert den Gaszutritt so, dafs nur ganz kleine Flammen entstehen. Hierdurch wird erreicht, dafs sich der Brenner, das Porzellan u. das Glasrohr stark erwärmen. Hierauf bringt man den mit der Fl. gefüllten Tiegel auf den Tragteller *M* zu stehen, wobei es zweckmäfsig ist, unter den Tiegel ein Stück Asbestpappe *m* zu legen, welches einerseits als schlechter Wärmeleiter wirkt, andererseits gestattet, den Tiegel später genau gegen den Brenner durch Verschiebung der Pappe einzustellen. Über den Tiegel stülpt man das Becherglas *L* und schiebt dann das Ganze so hoch, dafs der Tiegelrand etwa 7 mm unter den Brenner zu stehen kommt. Hierauf senkt man das Porzellanrohr *D* bis beinahe auf den Spiegel der zu verdampfenden Fl. herab. Die Flamme wird so gezwungen, unmittelbar über die Fl. wegzustreichen. Das Porzellanrohr kommt an seinem unteren Ende nach und nach zum dunkeln Rotglühen. Die Luft tritt am oberen Rande des Becherglases und zwischen Argandbrenner u. Porzellanröhren ein und wird dadurch nicht unerheblich vorgewärmt. Letzteres geschieht auch mit dem Gase. Entsprechend der Verdampfung schiebt man das Porzellanrohr weiter in den Tiegel hinein.

Da die mit den Flüssigkeitsdämpfen in Berührung kommenden Teile des Apparates ganz aus Porzellan oder Glas sind, so kann man in demselben die konzentriertesten Säuren verdampfen, ohne dafs er angegriffen wird. Das Aufschliefsen von Thonen oder Fluoriden gelingt mit der gröfsten Leichtigkeit. Ein Verspritzen ist dabei unmöglich, da das Sieden von der Oberfläche aus erfolgt.

Will man mit dem Apparate eine Lösung von Kochsalz eindampfen, so erfolgt leicht beim völligen Trockenwerden der Kochsalzkrystalle durch Decrepitieren ein Verschleudern desselben. Man vermeidet dies, indem man in diesem Falle den Tiegel in eine kleine Porzellanschale mit W. stellt u. durch Nachgiefsen das verdampfende

W. ersetzt. Der so zusammengestellte Apparat bildet dann ein Wasserbad mit Oberhitze.

Will man in einer Schale verdampfen, so läfst man das Becherglas *L* weg. Man stellt die Schale direkt unter den Brenner.

O. Leuner, Mechaniker des Kgl. Polytechnikums zu Dresden, liefert diese Abdampfungsapparate. (B. **22**. 2479—81. 28. [1.] Okt. Dresden. Polytechn.) Arendt.

H. von Jüptner, *Mitteilungen aus dem Laboratorium.* Um das Veraschen in Platintiegeln mittels des Bunsenbrenners zu beschleunigen, giebt Vf. die Herstellung folgender Vorrichtung an. Drei Stück Asbestpappe werden in der Art wie Fig. 82 *A*, *B* u. *C* darstellt, geschnitten. *A* wird auf ein Dreieck gestellt u. die Teile *a a*, *b* u. *c* aufgebogen. Von *B* werden die Teile *d*, *d* u. *f* nach abwärts gebogen, u. dann wird *B* so auf *A* gestellt, dafs *d*, *d* immer an *a*, *a*, *f* aber immer an *c* anschliefst. Der Teil *C* endlich wird in der Mitte und dann noch so abgebogen, dafs die Teile *g*, *g* zwischen *a* u. *d* zu liegen kommen. Das Ganze stellt nun einen kleinen Muffelofen (Fig. 83) dar, in welchem der durch die runde Öffnung *h* eingeschlossene Tiegel als Muffel dient. *D* in Fig. 82 stellt einen

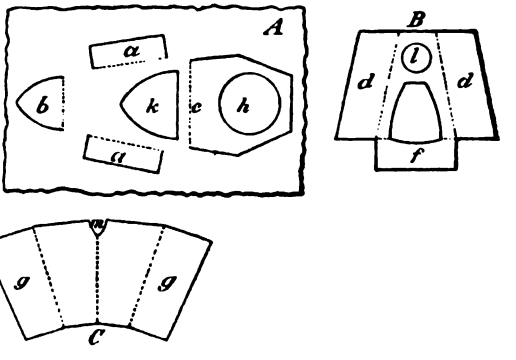


Fig. 82.

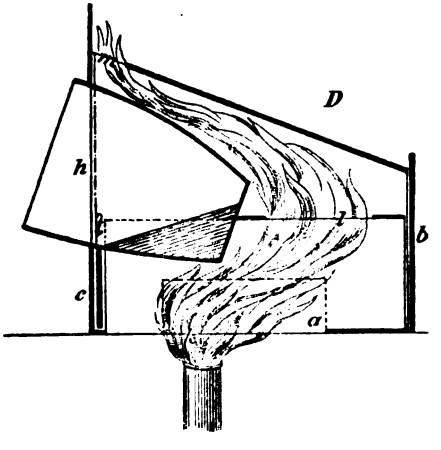


Fig. 83.

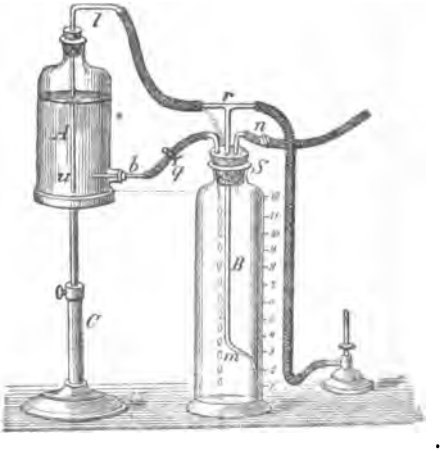


Fig. 84.

Längsschnitt dar. Um dem Ganzen gröfsere Festigkeit zu geben, wird der kleine Apparat mit einem Drahtbande umgeben. Die punktierten Linien stellen die Umbug-stellen dar. (ChZ. **13**. 1303. 2/10.) Sachsse.

J. Hertkorn, *Apparat zum selbstthätigen Gasabschlufs nach bestimmten Zeiträumen.* Die Mariotte'sche Flasche *A* (Fig. 84) steht mit dem graduierten Mefs-

cylinder von ca. 1 l Inhalt mittels Glasröhre und Gummischlauch *l*, *r*, *m* einerseits u. Röhre *b* andererseits in Verb., u. zwar ist Röhre *b* mit ihrem etwas ausgezogenen und in dem Stopfen *S* befindlichen Ende auf *u* eingestellt. Aufserdem läfst sich die T-Röhre *rm*, die bei *m* nach aufsen gebogen ist, leicht in dem Stopfen *S* auf- u. abschieben und steht ferner mit dem BUNSEN'schen Brenner in direkter Verb. In der dritten Bohrung des Stopfens steckt endlich die Gaszuleitungsröhre mit verhältnismäfsig grofsem Lumen. Zur Einstellung des Apparates wird der Quetschhahn *q* entfernt und Röhre *lu* so gestellt, dafs in 12 Stunden der Cylinder *B* annähernd mit W. vollgelaufen ist. Das Volum kann in Kubikzentimetern abgelesen, in 12 Teile geteilt u. jeder Teilstrich auf dem Mefscylinder markiert werden. Damit hierbei die Räume *A* u. *B* unter demselben Luftdrucke stehen, ist die T-Röhre *rm* in die Höhe zu schieben und der Brenner von dem Gummischlauch zu entfernen. Um nun die Fl. in *B* wieder nach *A* zurückfliefsen zu lassen, müssen beide Gefäfse um 180° in der Vertikalen gedreht werden, wobei weder in den Brenner, noch in die Gaszuleitungsröhre Fl. kommen darf.

Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, stellt man die Röhre *rm* durch Verschieben auf die gewünschte Stundenzahl ein, öffnet den Gashahn bei *n* und die Röhre *b*. Das Gas nimmt hierbei über *mr* und über *mrlu* seinen Weg nach dem Brenner. In dem einen Falle ersetzt dasselbe die ausfliefsende Wassermenge u. hält aufserdem die Fl. in *A* beständig unter dem Gasdrucke, was unbedingt stattfinden mufs. Da dies anscheinend unter den gleichen Bedingungen bei Apparaten gleicher Konstruktion nicht immer zutreffend ist, und entweder auf eine enge Leitung *mr* oder *n* zurückgeführt werden mufs, so hat Vf. in der Zeichnung, auch unter Weglassung der Dreiwegröhre, ein separates Einführen von Röhre *ul* in *B* vorgenommen und diese Abänderung punktiert gezeichnet. Bemerkt mufs noch werden, dafs das innere Lumen der Röhre *rm* in einem bestimmten Verhältnis zur Ausflufsgeschwindigkeit bei *b* stehe. Ist diese nämlich gering u. die Dreiwegröhre beträchtlich weit, so kann nur ein partieller Gasabschlufs bei *m* eintreten, welcher ein vorübergehendes Entströmen des Leuchtgases aus dem Brenner zur Folge hat. (ChZ. 13. 1303 bis 1304. 2/10.) SACHSE

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Galitzine, *Über die Wirkungsweite der Molekularkräfte.* Bekanntlich nimmt man zwischen den Molekülen gleichartiger Körper Kräfte als wirksam an, welche mit wachsender Entfernung sehr schnell abnehmen und bald unmefsbar klein werden. Die Distanz, bei der diese Kräfte unter eine bestimmte (kleine) Gröfse ε herunter-sinken, nennt man die „Wirkungsweite" des Moleküls. Für letztere macht Vf. nun, ausgehend von den VAN DER WAALS'schen Unterss. folgenden Satz wahrscheinlich: Die Wirkungsweite ϱ des Moleküls eines flüssigen Körpers ist der Oberflächenspannung S der betr. Fl. direkt u. dem kritischen Druck p derselben umgekehrt proportional, d. h. es ist:

$$\varrho = C\frac{S}{p}.$$

Der Wert der Konstante C für die verschiedenen Körper ist gleich, wenn man die Oberflächenspannungen auf „übereinstimmende Zustände", d. h. auf Temperaturen bezieht, die sich folgendermafsen berechnen. T_1' sei die absolute kritische Temperatur des einen, und T_1 die des anderen Körpers; zu der absoluten Temperatur T_0 des einen findet man die korrespondierende Temperatur T des anderen Körpers nach der Formel:

$$T = \frac{T_0}{T_1'}\, T_1.$$

Vf. hat nun für eine Anzahl Ester der fetten Säuren nach obigen Formeln die relativen Werte der Wirkungssphären ihrer Moleküle berechnet. Die Werte für die kritischen Drucke der Ester sind Verss. von NADESCHDIN (**88**. 168), diejenigen für die Oberflächenspannungen Verss. von R. SCHIFF entnommen. Die Gröfsen der Wirkungssphäre, z. B. des Ameisensäureäthylesters zu der des Valeriansäuremethylesters verhielten sich nach den Rechnungen des Vf.'s wie 54 : 74, und auch bei den übrigen Estern liefs sich konstatieren, dafs mit wachsender Masse der Moleküle die Wirkungsweiten zunehmen.

Als erste Annäherung zieht Vf. aus seinen Rechnungen den Schluſs, dafs Wirkungsweite und Masse der Moleküle einander proportional seien, doch findet dies nur unter der Voraussetzung statt, dafs die Ester im flüssigen Zustande Molekulargröfsen m besitzen, die denen im gasförmigen proportional sind, wie es wohl sehr wahrscheinlich ist. Es ist also;

$$\varrho = \text{Const. } m.$$

Für die Anziehung zwischen zwei Molekülen von der gleichen Masse m läfst sich nun mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs sie m^2 direkt u. der $n$ten Potenz ihres Abstandes ϱ umgekehrt proportional sei. Dann ergiebt sich sofort, dafs die Wirkungsweiten der Gröfse $m\frac{2}{n}$ proportional sind. Die Rechnungen des Vf.'s lehrten aber, dafs sie m selber annähernd proportional seien; daraus folgt dann:

$$n = 2,$$

d. h. die Moleküle wirken lediglich nach dem NEWTON'schen Gravitationsgesetze aufeinander. Es ist dies ein Resultat von grofsem Interesse, wenn auch die experimentellen Unterlagen bei der Ableitung dessen ziemlich mangelhaft, u. die zu Grunde gelegten Hypothesen keineswegs einwurfsfrei sind. (ZP. **4**. 417—26. 25/10.) NERNST.

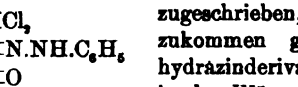
Iwan Kablukoff, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln.* Die Messungen geschahen grofsenteils nach der KOHLRAUSCH'schen Methode mittels Wechselströmen; nur dort, wo der Widerstand der untersuchten Lsgg. aufserordentlich grofs war, wurde eine galvanometrische Methode angewendet. Die elektrische Leitfähigkeit der Lsgg. von trockenen HCl-Gas in Bzl., Hexan u. Xylol war äufserst gering; in Ä. leitete HCl etwa fünfmal so gut wie in einer äquivalenten Lsg. von HCl in Xylol. Sämmtliche Lösungsmittel waren vorher über metallischem Natrium getrocknet. Eine normale Lsg. von HCl in Ä. besitzt ein molekulares Leitvermögen von etwa 50×10^{-6}; auffallenderweise nimmt dasselbe mit zunehmender Verdünnung ab. HCl in Äthylalkohol leitet ungefähr 16 mal so schlecht wie in W.; etwa viermal so gut wie in Äthylalkohol leitet es in Methylalkohol und etwa 30 mal so schlecht in Isoamylalkohol. Auch bei letzterem Lösungsmittel läfst sich bei zunehmender Verdünnung eine Abnahme des molekularen Leitungsvermögens beobachten. Zusatz von 6% A. zu W. vermindert die Leitfähigkeit von verd. Salzsäure um 20%; Zusatz von 50% drückt dieselbe auf etwa den dritten Teil herunter. Umgekehrt vergröfsert natürlich ein Zusatz von W. zu in A. gelöstem HCl dessen Leitvermögen; doch übt der Zusatz, solange er klein ist und etwa 15% nicht überschreitet, nur eine relativ geringfügige Vermehrung der Leitfähigkeit aus. So leitet HCl in einem Gemisch von 88% A. und 12% W. nur etwa $^1/_{10}$ so gut wie in reinem W. (ZP. **4**. 429—34. 25/10. [15/8.] Physik.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Organische Chemie.

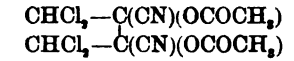
S. Levy und **F. C. Witte**, *Über symmetrisches Tetrachlordiacetyl.* Durch die neueren Unterss. der Vff. ist die Konstitution des schon früher (**88**. 369) als Zersetzungsprod. der Chloranilsäure durch $KClO_3$ und HCl neben s-Tetrachloraceton be-

schriebenen s-Tetrachlordiacetyls, $CHCl_2.CO.CO.CHCl_2$, festgestellt. Dieses gewann zunächst durch Wiederholung der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetrachlordiacetyl (**89**. II. 42. 406) und wird dem Kondensationsprod. $C_{16}H_{14}Cl_2N_4O$ die wahrscheinliche Formel:

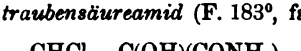
oder



zugeschrieben, worauf Vff. später zurückzukommen gedenken. Dieses Phenylhydrazinderivat vereinigt sich von neuem in der Wärme mit Phenylhydrazin, wobei Ammoniak frei wird. Hinsichtlich der Einwirkung von o-Phenylendiamin (Bild. von s-Tetrachlordimethylchinoxalin $C_{10}H_6Cl_4N_2$), ferner von Äthylendiamin, ferner von Ammoniak (Bild. von Amidotrichlordiacetyl, F. 127°), ferner von Blausäure (Bildung von Tetrachlordiacetyldicyanhydrin, F. 135—137°, und Tetrachlordiacetylmonocyanhydrin, F. 110—111°, rhomboederähnliche Tafeln) auf Tetrachlordiacetyl wird auf C. **89**. II. 42. 406 u. 441 verwiesen. Dargestellt wurde noch das *Tetrachlordiacetyldicyanhydrindiacetat*:



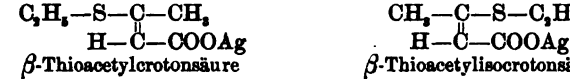
(F. 163°, farblose Nadeln) aus dem Dinitril mittels Acetylchlorid. Ebenfalls wird hinsichtlich der Einw. von Salzsäure bei 110° auf das Dinitril (F. 163°) auf C. **89**. II. 442 verwiesen, wobei noch zu bemerken ist, daſs das gebildete Tetrachlordimethyltraubensäureimid (F. 239—240°) aus dem intermediären *Tetrachlordimethyltraubensäureamid* (F. 183°, farblose Nädelchen):



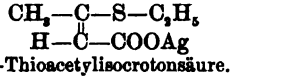
entsteht. Letzteres wurde aus dem Dinitril mittels Eisessig und konz. Schwefelsäure bei Vermeidung jedes anhaltenden Erwärmens gewonnen und geht beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in das Imid (F. 239°) über, was ebenfalls geschieht, wenn bei seiner Darst. bis zum Sieden der Essigsäure erhitzt wird. (A. **254**. 83—107. 25/9. [22/7.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Autenrieth, *Über Thioderivate der Crotonsäuren*. Die Crotonsäure und die Isocrotonsäure werden von WISLICENUS mit Rücksicht auf die Ergebnisse von FRIEDRICH (A. **219**. 363) unter die Körper gerechnet, deren Isomerie durch eine räumlich verschiedene Gruppierung der Atome bedingt ist (**89**. I. 149. 183. 211. 267). Diese Isomerie tritt nur bei den Säuren selbst und ihren Halogensubstitutionsprodd. hervor, während nur *ein* β-Äthoxylderivat aus beiden β-Chlorcrotonsäuren sich ergab. Vf. hat schon früher (**87**. 890) Verss. mitgeteilt, das Chlor durch den Merkaptan- und Phenylrest zu ersetzen, und so zu je zwei Reihen von Crotonsäureabkömmlingen zu kommen. Indem Vf. das Reaktionsprod. aus Acetessigester und PCl_5 im Dampfstrome destillierte, erhielt er gute Ausbeuten sowohl an β-Chlorcrotonsäure, als an der bei 94,5° schm. β-Chlorcrotonsäure. Durch Kochen einer alkoholischen Lsg. des Natronsalzes der β-Chlorisocrotonsäure und des Phenylmerkaptids erhielt Vf. das Natriumsalz der *β-Thiophenylisocrotonsäure*; die freie Säure selbst ist in k. W. unl., in h. W. wl., in Bzl. und Chlf. zl., in 50 Tln. k. A. l. F. 176—177°, wobei unter Entwickelung von CO_2 *β-Thiophenylpropylen* auftritt. Das Bariumsalz hat 2 W. In analoger Weise wurde aus dem Natriumsalze der bei 94,5° schm. Chlorcrotonsäure die *β-Thiophenylcrotonsäure* erhalten; dieselbe hat F. 157—158°, wobei sie ebenfalls in CO_2 und β-Thiophenylpropylen zerfällt; in A. ist sie leichter l. als die isomere, da sie nur 12 Tle. zur Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur gebraucht. Ihr Bariumsalz hat 1 W. Beim Kochen mit Kalilauge oder konz. HCl wird aus beiden Säuren Merkaptan abgespalten. Das aus beiden Säuren aber bei verschiedenen Temperaturen (176 und 157°) entstehende Thiophenylpropylen (K. 207—208°) ist identisch, was sowohl mit der stereochemischen Auffassung als mit der früheren Vorstellung über die Konstitution der beiden substituierten Crotonsäure in Einklang steht.

Auf dieselbe Weise wie die Darst. der Thiophenylderivate gelang auch die zweier isomerer *Thioäthylderivate*. F. der *Thioäthylisocrotonsäure* 92—93°, der *Thioäthylcrotonsäure* 112°. Zers. unter Entwickelung von CO_2, tritt in beiden Fällen erst beim F., also bei um 20° verschiedenen Temperaturen auf. Das Kupfersalz der β-Thioäthylisocrotonsäure ist in k. W. fast unl., das Eisenoxydsalz ist gelb und amorph, das Silbersalz ist ll. und wird beim Kochen der Lsg. leicht und vollständig unter Abscheidung von Schwefelsilber zers.; dagegen hat die β-Thioäthylcrotonsäure ein in W. ll. Kupfersalz, ihr Ferrisalz ist rotbraun, ihr Silbersalz ist in k. W. fast unl., in h. W. ll. und wird durch Kochen der Lsg. nicht zers., sondern in schönen Krystallen erhalten. Dafs gerade das Silbersalz der Isosäure Schwefelsilber abscheidet, ist ein Beweis für die Richtigkeit der für sie, resp. die β-Chlorisocrotonsäure von WISLICENUS aufgestellten stereochemischen Formel:



β-Thioacetylcrotonsäure



β-Thioacetylisocrotonsäure.

Die zweite Konfiguration ist offenbar die für die Bildung von Schwefelsilber mehr begünstigte. Beide Thioäthylcrotonsäuren liefern beim Erhitzen über ihren F. dasselbe β-Thioäthylpropylen, K. 109—110°. Bei Behandlung beider β-Chlorcrotonsäuren mit Phenolnatrium wurde nur eine β-Phenoxylcrotonsäure gewonnen; dieselbe geht bei ihrem F. 149—150° unter Abspaltung von CO_2 in β-Phenoxylpropylen über; farbloses Öl von angenehmem aromatischen Geruche, K. 160—162°.

Von α-substituierten Crotonsäuren sind sowohl nach der alten als nach der stereochemischen Auffassung zwei Isomere möglich. Aufser der lange bekannten α-Chlorcrotonsäure, F. 97,5°, hat WISLICENUS (**87**. 650) die isomere Säure vom F. 66,5° dargestellt. Dem Vf. gelang es, durch Behandlung der Natriumsalze der beiden Säuren mit Natriummerkaptid zwei α-Thiophenylcrotonsäuren darzustellen. Die α-Thiophenylcrotonsäure hat F. 86°, spaltet bei Erhitzung auf 150° leicht und reichlich CO_2 aus; ihr Kaliumsalz ist in 4,8 Tln. W. l. Die α-Thiophenylisocrotonsäure dagegen hat F. 80°, beginnt erst bei 160° langsam CO_2 abzuspalten und ihr Kaliumsalz ist in 9,6 Teilen W. lösl. Die aus beiden α-Thiophenylcrotonsäuren dargestellten Thiophenylpropylene konnten rein nicht dargestellt werden und zeigten im unreinen Zustande keine scharfen Unterscheidungsmerkmale. (A. **254**. 222—52. Freiburg. BAUMANN's Laboratorium.) BODLÄNDER.

Max Siegfried, *Über die Äthylenmilchsäure*. Die Fleischmilchsäure wurde zuerst von DOSSIOS für Äthylenmilchsäure gehalten, weil bei der Oxydation Malonsäure entstand. Dies erwies WISLICENUS als Irrtum, er erhielt nur Ameisen- und Essigsäure und glaubte, dafs eine in der rohen Fleischmilchsäure enthaltene Säure, mit nicht krystallisiertem Zn-Salz, die Malonsäurebildung veranlafst habe. Letztere Milchsäure sollte mit der Äthylenmilchsäure aus Äthylencyanhydrin identisch sein, welche inzwischen als Hydrakrylsäure erkannt wurde.

Vf. hat gröfsere Mengen des nicht krystallisierbaren Zn-Salzes aus Pferdefleisch dargestellt. Er konnte durch Fällen mit Ä. aus der alkoh. Lsg. des Zn-Salzes ein basisches Salz abscheiden, welches sich als Salz der *Acetylmilchsäure* erwies. Diese, identisch mit der von WISLICENUS aus Acetylmilchsäureester erhaltenen, entsteht in geringer Menge als Zn-Salz beim Kochen von essigsaurem und para(fleisch)-milchsaurem Zink und vermag viel essigsaures und milchsaures Zn an der Krystallisation zu hindern. In den Fleischflüssigkeiten sind aber stets geringe Mengen von Essigsäure enthalten, besonders bei beginnender Fäulnis. Bessere Ausbeute an Acetylmilchsäure erhält man durch Eintragen von Zinkparalactat in 4 Tln. geschmolzenes Zinkacetat und schnelles Ausäthern der mit h. W. bereiteten, nach dem Erkalten mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. Nach dem Verdampfen des Ä. bleibt ein Sirup, der in W. gel. und mit $^1/_3$ Vol. Eisessig versetzt, zur Krystallisation verdampft wird.

Auch kann man gleiche Teile Paramilchsäure und Eisessig mit $1^1/_2$ Tl. $NaOCO.CH_3$ 4 Stunden auf 180° erhitzen und nach dem Ansäuern wie vorhin verfahren.

Bei der Acetylierung ist die Paramilchsäure in ein Derivat der Gärungsmilchsäure übergegangen, die optische Aktivität ist verschwunden. (B. **22**. 2711—17. 11/11. [19/10.] Leipzig, physiolog. Institut.) WAGNER.

Nikolaus Zelinsky, *Über zwei isomere symmetrische Dimethylglutarsäuren*. Um eine Verb. darzustellen, welche zwei unsymmetrische, aber nicht direkt verbundene C-Atome enthalte, liefs Vf. Methylenjodid und Natriumcyanpropionsäureester (**89**. I. 89) aufeinander wirken. Durch Verseifung des zunächst nach:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & & CH_2 \\ CN.\dot{C}.\boxed{NaJ}.CH_2 & . & \boxed{JNa}.\dot{C}.CN \\ \dot{C}OOC_2H_5 & & \dot{C}OOC_2H_5 \end{array}$$

gebildeten *Dimethyldicyanglutarsäureesters* entstand unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Carboxylgruppen *s-Dimethylglutarsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).COOH$, und zwar in zwei, durch fraktionierte Krystallisation trennbaren Modifikationen. Die beiden Säuren, F. 102—104° und 128° haben nahezu gleiche Löslichkeit in W.

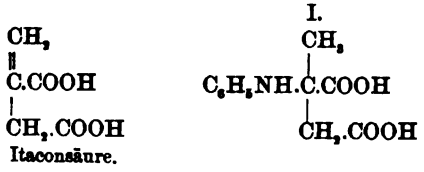
Aus Benzylcyanid und Methylenjodid entsteht *s-Diphenylglutarsäure*, ob in zwei Modifikationen, bleibt festzustellen. *s-Dimethyladipinsäure* wurde ebenfalls dargestellt und scheint in zwei Modifikationen aufzutreten. (B. **22**. 2823—27. 11/11. [30/10.] Odessa, org. Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Anschütz und **Ferdinand Reuter**, *Über die Einwirkung von Anilin auf Citraconsäure und auf Itaconsäure*. ANSCHÜTZ und WIRTZ hatten (**87**. 890) gefunden, dafs das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar in dem Maleïnanil leicht unter Lsg. der doppelten Bindung Anilin addiert und in Phenylasparaginsäure übergeht. Im Anschlusse hieran und an die von ANSCHÜTZ durch Aufklärung der Beziehungen von Maleïnanil und Fumaranilsäure zu Maleïnsäure und Fumarsäure gegebene experimentelle Grundlage für die Auffassung der Maleïnsäure als γ-Dioxylacton haben Vff. zum Teil in Gemeinschaft mit OSWALD SCHWARZENBERG die Unterss. über die Anilide der Mesacon-, Itacon- und Citraconsäure wieder aufgenommen.

Citraconsäure bildet sowohl, wenn man ihre Lsg. in Ä. mit einer ätherischen Lsg. von 1 als von 2 Atomen Anilin vermischt immer nur das Monoanilincitraconat, $C_5H_6O_4.C_6H_5NH_2$; dasselbe ist ll. in W. und A., schm. bei 90° unter Zers. und wird wieder fest, indem sich die bei 153° schm., von den Vff. als Mesaconanilsäure erkannte Verb. durch Wasserabspaltung bildet. Beim Kochen der wss. Lsg. des Monoanilincitraconats krystallisiert nach dem Erkalten Citraconanil. Letzteres Prod. wurde auch nach den Vorschriften von GOTTLIEB (A. **77**. 277) durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Anilin auf 167—170° dargestellt; es hat K_{12} 171—172° und bildet beim Kochen mit Barytwasser ebenfalls Mesaconanilsäure, $C_{11}H_{11}NO_3$, F. 153°, welche beim höheren Erhitzen für sich oder beim Kochen ihrer wss. Lsg. in *Citraconanil* übergeht. Die Säure ist in Lsgg. von Alkalicarbonaten ll. und wird daraus durch Säuren unverändert niedergeschlagen. Sie entsteht auch neben Citraconanil, wenn man nach MICHAEL und PALMER (**87**. 1291) Anilin und Citraconsäure in W. l. und die klare Fl. mehrere Wochen stehen läfst, bis der nach mehreren Stunden entstehende Nd. sich nicht mehr vermehrt. Dafs die Verb. *Mesaconanilsäure* und nicht Citraconanilsäure ist, geht daraus hervor, dafs sie beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Anilin und Mesaconsäure übergeht. Aus Citraconsäure entsteht zwar auch beim Kochen mit HCl Mesaconsäure, nicht aber beim Kochen mit Alkalien. Der Säure kommt wahrscheinlich eine der beiden Formeln zu:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH.CONHC_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3.C.CONH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH.COOH \end{array}$$

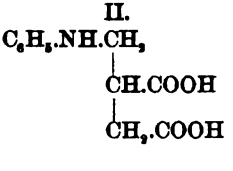
Itaconanilsäure, $C_{11}H_{11}NO_3$, wurde durch Erhitzen von Itaconsäureanhydrid mit einem Molekül Anilin auf dem Paraffinbade erhalten; sie ist ll. in A. und h. W., wl. in k. W. und Ä. und hat F. 151,5°. Sie spaltet sich beim Kochen mit W., HCl oder Kalilauge leicht in Itaconsäure und Anilin. Die von MICHAEL und PALMER durch Kochen einer Lsg. von Monoanilincitraconat erhaltene isomere Verb. spaltet dagegen weder beim Erhitzen mit konz. Kalilauge, noch mit konz. HCl Anilin ab, sondern bleibt unverändert; sie kann deshalb nicht als eine Anilsäure aufgefaßt werden. Vff. nennen sie *Pseudocitraconanilsäure*. Unter der Annahme, daß sich das Anilin an Itaconsäure analog wie an Maleïnsäure addiert, sind zwei Formeln möglich:



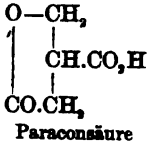
Itaconsäure.

I.

II.

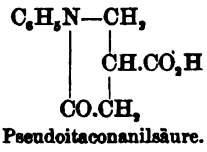


Aus einer der beiden Anilidobrenzweinsäuren würde dann durch Abspaltung der Elemente des W. aus Imid und Carboxyl die Pseudoitaconanilsäure entstehen. Es ist mehr wahrscheinlich, daß eine solche Abspaltung von W. aus der Verb. der Formel II. stattfindet, daß also der Pseudoitaconanilsäure die Formel III. zukommt, daß sie demnach eine Paraconsäure ist, deren Laktonsauerstoff durch Phenylimid ersetzt ist.



Paraconsäure

III.



Pseudoitaconanilsäure.

Ist diese Auffassung richtig, so mußte, wenn in der Itabrombrenzweinsäure das Brom durch den Anilinrest ersetzt wird, durch Wasserabspaltung daraus die Pseudoitaconanilsäure entstehen.

Bei Erhitzung von Itabrombrenzweinsäuremethyläther, $C_9H_{15}O_4Br$, K_{12} 140°, in alkoh. Lsg. mit zwei Molekülen Anilin auf 140° entsteht ein Öl, das zwar nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, dessen Zus. aber ziemlich nahe für den erwarteten *Itanilidobrenzweinsäureäthyläther*, $C_{15}H_{21}NO_4$, stimmte. Aus diesem Prod. entsteht beim Kochen mit Kalilauge am Rückflußkühler und Übersäuern der Lsg. mit HCl in der That Pseudoitaconanilsäure. Bei Behandlung mit PCl_5 entsteht Pseudoitaconanilsäurechlorid, $C_{11}H_{10}NO_2Cl$. Die Pseudoitaconanilsäure entsteht auch aus dem von GOTTLIEB dargestellten „*Itaconanilid*" durch Kochen mit überschüssiger HCl, und letzteres aus dem ersteren durch Behandlung der Lsg. des Pseudoitaconanilsäurechlorides in Chlf. mit Anilin. Es ist also das Itaconanilid das Anilid der Pseudoitaconanilsäure. Um den Laktamring der Pseudoitaconanilsäure aufzuspalten, kochten Vff. dieselbe mit Barytwasser und erhielten eine Verb., deren Bariumgehalt der Formel des β-anilidobrenzweinsauren Bariums, $C_{11}H_{11}NO_4Ba + 4H_2O$, entsprach. Aus dem Salze entsteht bei Behandlung mit HCl Pseudoitaconanilsäure.

Ähnlich wie die Pseudoitaconanilsäure wurden durch Kochen äquimolekularer Mengen Itaconsäure und der betreffenden Basen dargestellt: Pseudoitacon-p-tolilsäure, F. 184—185°, Pseudoitaconphenylhydrazilsäure, F. 193—194°, und Pseudoitacon-α-naphtilsäure, F. 205—206°. (A. **254**. 129—52. Bonn. 28/9.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz, *Über die Acetyltrichlorphenomalsäure.* Unter den vom Vf. (**87**. 891) für die Auffassung der Maleïnsäure als γ-Dioxylakton angeführten Gründen beruht einer auf der Bildung der Säure aus Trichlorphenomalsäure:

welche eine ungesättigte Lävulinsäure ist. Es gelang dem Vf., nunmehr die der Acetyllävulinsäure entsprechende Acetyltrichlorphenomalsäure durch Erhitzen von Trichlorphenomalsäure mit einem Überschufs von Essigsäureanhydrid auf 100° darzustellen. Weifse, prismatische Nadeln, F. 86°, Zus. $C_7H_5Cl_3O_4$. Die Säure ist ll. in A., sll. in Eisessig, Ä., Chlf. und Bzl; aus W. läfst sie sich unzersetzt umkrystallisieren, ohne demselben, wie die Acetyllävulinsäure, saure Reaktion zu erteilen. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht essigsaurer und maleïnsaurer Baryt. (A. **254**. 152—54. Bonn.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz und **Carl Bennert**, *Beiträge zur Kenntnis der monosubstituierten Bernsteinsäuren.* Bei Einw. von Acetylchlorid auf Fumarsäure entsteht nicht nur Maleïnsäureanhydrid, sondern auch Monochlorbernsteinsäureanhydrid, und es wäre möglich, dafs Monochlorbernsteinsäure das primäre Prod. der Rk. sei, aus der das Anhydrid dieser Säure und daraus Maleïnsäureanhydrid gebildet werde. Aus diesem Grunde wurden die Bildungsbedingungen von Maleïnsäureanhydrid aus den Anhydriden monosubstituierter Bernsteinsäure und die Zersetzungsprodd. der Äther dieser Säuren untersucht.

Monochlorbernsteinsäuredimethyläther, $C_4H_3ClO_2(OCH_3)_2$, wurde durch Sättigen einer Lsg. von einem Gewichtsteil Monochlorbernsteinsäure in zwei Gewichtsteilen Methylalkohol mit HCl und Destillation bei vermindertem Druck dargestellt; farblose Fl. von angenehmem Geruch, $D^{18.1}_{18.1}$ 1,2538, $K_{17,75}$, 220,8°. Das Monochlorbernsteinsäureanhydrid, $C_4H_3ClO_3$, läfst sich unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillieren und zerfällt bei gewöhnlichem Druck in gleiche Moleküle Maleïnsäureanhydrid und HCl. Unter den Bedingungen der Rk., bei welcher Fumarsäure mit Acetylchlorid Monochlorbernsteinsäureanhydrid und Maleïnsäureanhydrid giebt, nämlich bei längerer Erhitzung auf 100°, entstehen aus Monochlorbernsteinsäureanhydrid nur Spuren von Maleïnsäureanhydrid. Es ist also nicht anzunehmen, dafs jenes das primäre Prod. der Rk. sei.

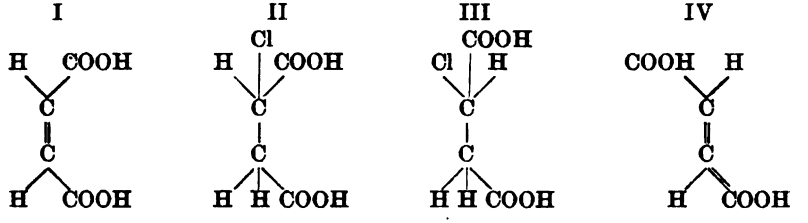
Monobrombernsteinsäure, $C_4H_5BrO_4$, wurde durch mehrstündiges Erwärmen von feingepulverter Fumarsäure mit einer gesättigten Lsg. von HBr in Eisessig dargestellt. Ihr Dimethyläther wurde nach den Angaben von VOLHARD (**88**. 6) bereitet; D^{15}_{15}. 1,5094, K_{10} 110°; er zerfällt bei Destillation bei gewöhnlichem Druck in Fumarsäuredimethyläther und HBr. Das Anhydrid giebt bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid und HBr.

Der Linksäpfelsäuredimethyläther, $C_2H_3OH(CO_2CH_3)_2$, hat $D^{24.6}_{24.6}$. 1,2386 und zerfällt, bei gewöhnlichem Druck destilliert, in Fumarsäuredimethyläther und W. Acetyläpfelsäure, $C_8H_8O_6$, entsteht, wenn man zu ihrem Anhydrid die berechnete Menge W. fügt; mit mehr W. entsteht Äpfelsäure, F. 132°. Ihr Dimethyläther, $C_8H_{12}O_6$, K_{14}. 126°, giebt, bei gewöhnlichem Druck destilliert, Fumarsäuredimethyläther und Essigsäure. Das Acetyläpfelsäureanhydrid zerfällt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleïnsäureanhydrid und Essigsäure.

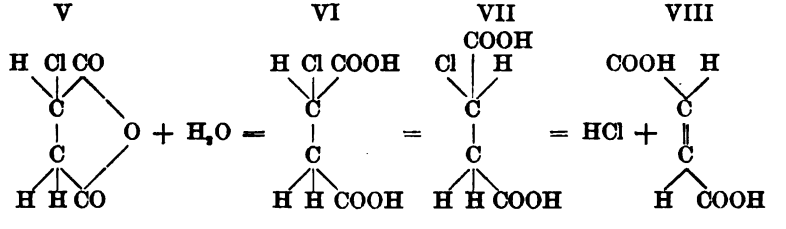
Es liefern also die Anhydride der monosubstituierten Bernsteinsäuren Maleïnsäureanhydrid, die Äther Fumarsäuremethyläther. (A. **254**. 155—68. Bonn.) BODL.

Richard Anschütz, *Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure.* Im Anschlufs an seine frühere Abhandlung (**87**. 891) wendet sich Vf. gegen die seither von WISLICENUS aufgestellte stereochemische Erklärung der Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure beim Kochen mit HCl. Nach WISLICENUS verbindet sich Maleïnsäure von der stereochemischen Formel I mit HCl zu Mono-

chlorbernsteinsäure von Formel II, welche unter dem richtenden Einfluſs der gröſseren Affinitäten durch Drehung des einen Systems gegen das andere die bevorzugte Lagerung III annimmt und daraus durch Abspaltung von HCl in Fumarsäure, Formel IV, übergeht.



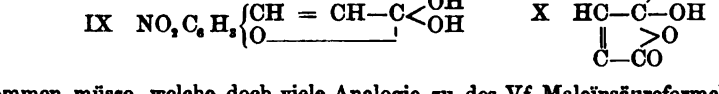
Nun findet aber die Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure nicht nur beim Kochen mit HCl statt, sondern auch, wenn Maleïnsäure mit konz. HCl bei etwa 100° stehen bleibt. Unter diesen Umständen geht aber die von WISLICENUS als Zwischenprod. angenommene Monochlorbernsteinsäure nicht in Fumarsäure über, folglich kann sie in diesem Falle nicht als intermediäres Prod. angesehen werden. Ebenso müſste, wenn die WISLICENUS'sche Ansicht richtig wäre, das Anhydrid der Monochlorbernsteinsäure V mit W. oder wss. HCl in eine Monochlorbernsteinsäure übergehen, welche aus Formel VI in Formel VII durch den richtenden Einfluſs der Affinitäten übergehen müſste, und daraus müſste durch Abspaltung von HCl, wie oben, Fumarsäure VIII entstehen:



In Wirklichkeit entsteht aber keine Fumarsäure, sondern Monochlorbernsteinsäure.

v. BAEYER hatte (**88**. 779) aus der Ähnlichkeit einiger physikalischer Eigenschaften der beiden Hexahydroterephtalsäuren mit der Fumarsäure und Maleïnsäure den Schluſs gezogen, daſs die Strukturformeln zweier ähnlicher Säuren sich entsprechen müssen. Ein solcher Schluſs ist sehr gewagt, und es steht dem namentlich entgegen, daſs Fumarsäure und Maleïnsäure dasselbe Anhydrid, die beiden Hexahydroterephtalsäuren aber überhaupt kein Anhydrid bilden.

Auch gegenüber den Ausführungen von V. MEYER u. AUWERS (**89**. I. 255) glaubt Vf. nicht, daſs seine Auffassung der Maleïnsäure als γ-Dioxylakton der inneren Wahrscheinlichkeit entbehre. Es fehlt noch viel Material, um sicher zu entscheiden, welche der γ-Aldehyd-, γ-Lakton- und γ-Dicarbonsäuren Carboxylsäuren, welche γ-Oxy-γ-Laktone seien. Das Dogma der Carboxylgruppe darf nicht bewegen, vor der Existenz dieser Probleme die Augen zu verschlieſsen. W. v. MILLER und F. KINKELIN (**89**. I. 500) haben gezeigt, daſs der o-Nitrocumarinsäure die Formel IX,



zukommen müsse, welche doch viele Analogie zu des Vf. Maleïnsäureformel X besitze. (A. **254**. 168—82. Bonn.) BODLÄNDER.

Th. Poleck und **K. Thümmel**, *Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Äthyläthers.* Bei Verss., Quecksilbermonoxychlorid durch Ä. von $HgCl_2$ zu befreien, wurde allmählich alles Hg in einen amorphen Nd. übergeführt. Jeder Ä. zeigt diese Rk., die Ursache derselben ist *Vinylalkohol* und wird dem Ä. auch entzogen durch KHO (fest oder in Lsg.), durch wiederholtes Ausschütteln mit W., durch Br, durch Phenylhydrazin. Die erwähnte Hg-Verbindung ist *Vinylquecksilberoxychlorid*, CH_2: $CHOHgOHgHgCl_2$, sie liefert beim Kochen mit KHO dunkelgrünes *Acetylenquecksilber*, $HC \vdots CHgHg(OH)_2$, welches beim Erhitzen explodiert, u. daneben in KHO l., durch HNO_3 fällbares *Acetylenquecksilberoxyd*, $CH \vdots CHgOHgCl_2$. *Vinylquecksilberoxychlorid*, giebt mit Br Bromal und Bromoform, mit J Jodoform, mit H_2S etwas Monothioaldehyd und hauptsächlich γ-Trithioaldehyd, mit Schwefelammon Acet- und Thiacetamid, bei der Oxydation mit CrO_3 oder $KMnO_4$ hauptsächlich Essigsäure. Phenylhydrazin scheidet den Vinylalkohol als Hydrazid, $C_6H_5.NH.NH.CH:CH_2$, rötlichgelbes Pulver, F. 78°, ab.

Die Ausbeute an Vinylquecksilberoxychlorid schwankte zwischen 0,89 u. 6,64 %, (also entsprechend 0,04 und 0,54 % Vinylalkohol. Rf.). Die Entstehung des Vinylalkohols im A. wird durch Oxydation zu erklären sein, reiner Ä. wird vinylalkoholhaltig beim Schütteln mit H_2O_2, beim Durchleiten von ozonisierter Luft, bei Beginn der Einw. von CrO_3 und endlich durch den atmosphärischen Sauerstoff, der gleichzeitig H_2O_2 bildet. Vff. stellen letzteren Vorgang in Analogie mit der Bildung von H_2O_2 bei Oxydation von Zn durch Luft in Ggw. von W.

$$Zn + \begin{matrix}OHH\\OHH\end{matrix} + \begin{matrix}O|\\O|\end{matrix} = Zn\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}HO|\\HO|\end{Bmatrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>O + O_2 = \begin{matrix}CH_2:CHOH\\CH_2:CHOH\end{matrix} + \begin{Bmatrix}HO|\\HO|\end{Bmatrix}$$

Bei der Darst. des Ä. erfolgt die Bildung des Vinylalkohols vielleicht durch Wirkung von SO_4 (vgl. Richarz **88**. 884). (B. **22**. 2863—80. 11/11. [30/10.] Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.) Wagner.

Richard Anschütz, *Über die Alkyloxalsäuren, die Dichlorglykolsäureäther, die Alkyloxalsäurechloride und die Tetraalkyl- oder Halborthooxaläther.* Die vom Vf. in Gemeinschaft mit Schönfeld u. Stursberg ausgeführten Arbeiten lieferten folgende Resultate: Durch Anwendung der fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke wurden die bei der Einw. entwässerter Oxalsäure auf Alkohole neben den neutralen Äthern entstehenden *Alkyloxalsäuren*, z. B. Methyloxalsäure, $HO.CO—CO.OCH_3$, isoliert. Unter gewöhnlichem Drucke destilliert, spalten sich die letzteren teilweise in Ameisenäther und Kohlensäure, teilweise in Alkyloxaläther, Kohlensäure, Kohlenoxyd und W. Sie zerfallen auch allmählich von selbst in Oxaläther und Oxalsäure. Mit essigsaurem Kalium setzen sie sich zu alkyloxalsaurem Kalium um, indem sie die schwächere Essigsäure in Freiheit setzen, und läfst sich dieses Verhalten zum Nachweise von Alkyloxalsäuren neben neutralen Alkyloxaläthern, welche gegen essigsaures Kalium indifferent sind, benutzen. Bei Versuchen, mittels Phosphorpentachlorid und neutralen Alkyloxaläthern die Alkyloxalsäurechloride zu erhalten, um aus diesen durch W. zu den Alkyloxalsäuren zu gelangen, erhielt Vf. zunächst die *Dichlorglykolsäureäther* nach folgender Rk. z. B.:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}CCl_2OC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + POCl_3.$$

Die Isolierung derselben geschah durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke, und werden u. a. folgende beschrieben: 1. *Dichlorglykolsäuredimethyläther*, $CH_3OCCl_2—CO_2CH_3$ (K. 72° bei 12 mm Druck, farblose Fl.); 2. *Diäthyläther* $C_2H_5OCCl_2—CO_2C_2H_5$ (K. 85° bei 10 mm); 3. *Di-n-propyläther* (K. 107° bei 10 mm,

farblose, nicht unangenehm riechende Fl.; 4. *Diisobutyläther* (K. 128° bei 14 mm); 5. *Diamyläther* (K. 157° bei 14 mm, farbl. Fl.). Die Dichlorglykolsäureäther stehen zu den entsprechenden Säureäthern in demselben Verhältnisse, wie die Amidchloride zu den ihnen entsprechenden Säureamiden. Sie zerfallen bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unter Abspaltung von Chloralkylen in die entsprechenden *Alkyloxalsäurechloride*, und entstehen daher letztere bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die neutralen Oxaläther in sekundärer Rk., während primär die Dichlorglykolsäuredialkyläther gebildet werden. Die Zersetzlichkeit der letzteren wächst mit dem Kohlenstoffgehalte ihrer Alkoholradikale und ist bei vollständig von Phosphor befreiten reinen Äthern geringer, als bei durch Phosphor verunreinigten. Von Alkyloxalsäurechloriden werden u. a. folgende beschrieben: 1. Methyloxalsäurechlorid, $ClCO—CO_2CH_3$ (K. 118—120°, wasserhelle Fl.), aus Dichlorglykolsäuredimethyläther durch Erhitzen auf 200—215°; 2. Äthyloxalsäurechlorid, $ClCO—CO_2C_2H_5$ (K. 135 bis 136°). Bei der Behandlung der Dichlorglykolsäureäther mit Natriumalkoholat entstehen die *Tetraalkyloxaläther* oder *Halborthooxaläther* nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_2.OC_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 2NaOC_2H_5 = \begin{matrix} C(OC_2H_5)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2NaCl.$$

Diese sind die ersten Repräsentanten von Halborthoäthern einer zweibasischen Carbonsäure u. die nächsten Verwandte der Orthoameisensäure u. der Orthokohlensäureäther. Halborthooxaläther sind u. a.: *Tetramethyloxaläther*, *Halborthooxalsäuremethyläther*, $CH_3O.CO.C(OCH_3)_2$ (K. 76° bei 12 mm, farblose Fl.); 2. *Tetraäthyloxaläther* (K. 98° bei 12 mm); 3. *Tetra-n-propyloxaläther* (K. 129—130° bei 12 mm). Ferner wurden vom Vf. gemischte Halborthooxaläther dadurch gewonnen, daſs z. B. auf Dichlorglykolsäuredimethyläther Natriumäthylat zur Einw. kam. Schlieſslich ist noch zu bemerken, daſs die Dichlorglykolsäureäther mittels entwässerter Oxalsäure, die Halborthooxaläther dagegen mittels Phosphorpentachlorid in die entsprechenden gewöhnlichen Oxaläther, wie folgt, zurückverwandelt werden:

$$\begin{matrix} CCl_2.OC_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + CO_2 + CO + 2HCl$$

$$\begin{matrix} C(OC_2H_5)_2 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + POCl_3 + 2C_2H_5Cl.$$

(A. **254**. 1—42. 25/9. [9/5.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Adolfe Renard, *Über das Phenylthiophen*. Man stellt die Substanz dar, indem man durch eine dunkelrotglühende eiserne Röhre ein Gemenge von Toluol- und Schwefeldämpfen hindurchgehen läſst. Das Toluol wird Tropfen für Tropfen in die Röhre gebracht, während man gleichzeitig durch eine seitliche Öffnung kleine Stücke von Schwefel hineinfallen läſst. Man erhält so ein schwärzliches Prod., welches durch Abkühlung groſsenteils fest wird, und auſserdem ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdämpfen. Unterwirft man das kondensierte Prod. der Destillation, so erhält man nach etwas Toluol u. CS_2, ein gelbes Prod., welches beim Abkühlen fest wird. Behandelt man dasselbe mit sd. A., so löst sich Phenylthiophen und kann durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Ein anderes Thiophenderivat bleibt im Rückstande. Das Phenylthiophen bildet fettglänzende Blättchen, welche bei 170° schm. und bei 330° sd., es ist in k. A. wl., leichter l. in sd. A., sll. in Bzl., PAe., Chlf., CS_2, weniger l. in Ä. Mit Isatin und konz. Schwefelsäure giebt es eine blaue Färbung und mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure eine grüne. Die Analyse ergab $C_6H_5.C_4H_3S$. Mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. giebt es Benzoësäure, mit Br, Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Substitutionsprod. Das *Dibromphenylthiophen*, $C_6H_4Br.C_4H_2BrS$, erhält man durch Behandlung von Phenylthiophen

mit überschüssigem Br. Nach Verjagung des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nimmt man den Rückstand mit CS_2 auf und bringt zum Krystallisieren, wobei man das Prod. in weifsen mkr., bei 195° schm. Krystallen erhält, die in beinahe allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. sind. Chromsäure verwandelt die Substanz in p-Benzoësäure, welche bei 251° schm. Das *Dinitrophenylthiophen*, $C_6H_4(NO_2).C_4H_2(NO_2)S$, erhält man, wenn man Phenylthiophen nach u. nach zu rauchender Salpetersäure setzt u. vorsichtig erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitroprod. in gelben Warzen ab, die mit Salpetersäure und W., dann mit Ammoniumcarbonat, W. und sd. A. gewaschen werden. Gelbes Pulver, bei 178° schm., in allen Lösungsmitteln beinahe unl. Mit Chromsäure entsteht bei 233° schm. p-Nitrobenzoësäure. *Phenylthiophendisulfonsäure*, $C_{10}H_6(SO_3H)_2S$, erhält man durch Erhitzen des Phenylthiophens mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 50—60°. Das Ba-Salz ist in W. sll. und schwierig krystallisierbar. Die *Phenylthiophentetrasulfonsäure*, $C_{10}H_4(SO_3H)_4S$, entsteht durch Einw. von rauch. Schwefelsäure auf Phenylthiophen. Das Ba-Salz ist in W. ebenfalls sll. (Cr. 100. 699—700. [4/11.*].) SACHSE.

Julius Pohl, *Über die Fällbarkeit kolloider Kohlehydrate durch Salze.* Setzt man zu der Lsg. eines geeigneten Saccharokolloids, z. B. Stärke oder Salepschleim kons. Lsgg. bestimmter Salze, oder trägt man letztere pulverförmig ein, so entstehen bald flockige, bald rein gallertige Ndd., welche aus dem Saccharokolloide bestehen. Letztere lassen sich von der Fl. trennen, wieder lösen und fällen und schliefslich durch Diffusion salzfrei machen. Die untersuchten Substanzen lassen sich in vier Gruppen ordnen: I durch Sättigen mit Neutralsalzen überhaupt nicht fällbar, II durch Sättigen mit Ammonsulfat fällbar, III durch Sättigen mit Ammonsulfat, Ammonphosphat und Kaliumacetat fällbar, IV durch Sättigen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat fällbar:

I	II	III	IV
Gummi arabic.	Traganthschleim	Carragheen-schleim	Lösliche Stärke
Arabinsaures Natron	Altheaschleim		Lichenstärke
	Leinsamenschleim		Dextrin
	Cydoniaschleim		Salepschleim
			Pektin.

Die Unmöglichkeit, das Gummi mit Salzen zu fällen, bietet ein bequemes Mittel dasselbe gemeinschaftlich mit den Glykosen von der Traganth- und Stärkegruppe zu trennen. Die Angabe von BARRESWILL, dafs Gummi arabic. durch Natriumsulfat fällbar sei, ist irrig. Die Ndd., die man in Lsgg. von Altheaschleim mit Ammonsulfat erhält, sind äufserst gering, etwas stärker die in Leinsamenschleim, äufserst stark die in Traganth- und Quittenschleim. Im Traganthschleim findet sich außer dem mit Ammonsulfat fällbaren Kohlehydrate kein zweites (etwa Arabin). Der Traganth enthält ein Kohlehydrat sui generis, das sich vom Arabin, abgesehen von seiner geringeren Löslichkeit, durch seine Fällbarkeit mit Ammonsulfat unterscheidet. Der Quittenschleim ist ein Gemenge von Cellulose mit einem zweiten Kohlehydrate (keine chemische esterartige Verb., wie TOLLENS angenommen). Letzteres steht dem Traganthschleim sehr nahe oder ist mit diesem identisch. Die Carragheenschleimlsg. unterscheidet sich von den übrigen Saccharokolloiden durch ihre Fällbarkeit mit gesättigter Kaliumacetatlsg. Jeder Tropfen der einfallenden Lsg. des Acetats oder Ammonsulfats umgiebt sich mit einer Schleimhülle und fällt glasig durchscheinend zu Boden. Erst beim Schütteln nimmt der Schleim faserige Struktur an.

Die Salzfällung der Saccharokolloide beruht darauf, dafs den kolloiden Stoffen das Lösungsmittel entzogen wird. Aus der Verschiedenheit der Wasserattraktion der einzelnen Saccharokolloide wie aus ihrer verschiedenen Löslichkeit resultieren die in obiger Gruppierung zum Ausdruck gelangten Verschiedenheiten. Ist die Wasser-

attraktion eine von der Molekulargröfse abhängige Funktion, so müssen die Salzkonzentrationen, die zur Einleitung der Fällung notwendig sind, ceteris paribus ein Mafs abgeben für die Gröfse der Moleküle. Aus einigen in dieser Richtung angestellten Verss. würde sich, gleiche Löslichkeit dieser Stoffe in W. angenommen, ergeben, dafs dieselben sich mit absteigendem Molekulargewicht in folgende Reihe gliedern lassen: Lösliche Stärke, Salepschleim, Traganth, Arabin.

Durch fraktionierte Fällung läfst sich der Salepschleim in zwei Körper, α und β, trennen, von welchem α den Schleimcharakter der Saleplsgg. bedingt. Beide färben sich mit Jod und Schwefelsäure rot bis rotbraun und zeigen gegen A. und basisches Bleiacetat ein gleiches Verhalten. Mit verd. Schwefelsäure spalten sie keine Cellulose ab. Aus der entstandenen Glykoselsg. lassen sich schön krystallisierende Phenylhydrazinverbb. gewinnen, die in h. A. unl., in h. W. ll. sind. F. von α 179—180°, von β 175—176°. Hiernach könnte der entstandene Zucker in beiden Fällen derselbe sein. Tollens erhielt aus Salepschleim eine Phenylhydrazinverb. mit einem F. von 185—186° und den gleichen Eigenschaften, wie die vom Vf. aus den Körpern α und β dargestellten Verbb. Er hält dieselbe für ein Derivat der Isomannitose. (Z. **14**. 151—64. 5/11. [3/8.] Prag. Pharmakolog. Institut d. deutschen Univ.) Sach.

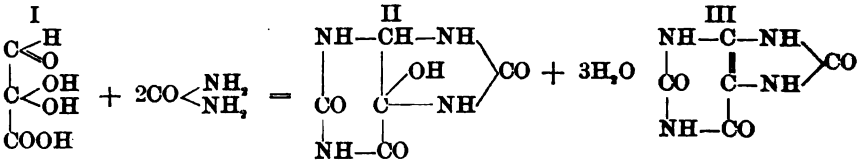
Ed. von Raumer, *Über die unvergärbaren rechtsdrehenden Bestandteile des Honigs*. Bei Unters. von völlig reinem Naturhonig zeigte sich entgegen den Angaben von Sieben, dafs derselbe einen unvergärbaren, rechtsdrehenden Zucker enthält. Verschiedene Honigsorten zeigten, nachdem 25 g in 200 ccm W. gelöst, mit 12 g stärkefreier Preíshefe vergoren, mit Thonerdehydrat geklärt und zu 250 ccm aufgefüllt waren, nach dem Eindampfen der Lsg. auf $^1/_4$ eine Drehung von 1,58—3,23°. Zur Reindarstellung des rechtsdrehenden unvergärbaren Zuckers wurde der in 10%iger Lsg. vergorene Honig von der Hefe filtriert, zum leicht flüssigen Sirup eingedampft und in absoluten A. gegossen. Der hierbei entstehende bräunliche Nd. wurde mit absolutem und darauf noch zweimal mit 96%igem A. durchgeknetet, abgesaugt und dreimal ebenso mit Ä. behandelt. Die M. wurde jetzt in wenig W. gelöst, die Lsg. mit Tierkohle versetzt und filtriert. Wurde die wasserhelle Lsg. jetzt in abs. A. gegossen, so entstand ein schneeweifser, flockiger Nd., der durch Dekantieren der Lsg. und Behandlung mit Ätheralkohol weiter gereinigt und bei 60° im Wasserstoffstrome getrocknet wurde. Von zwei Sorten Honig hatte der unvergärbare Rückstand bei 15° α_D, bezw. 68,06° u. 59,3°; das Verhältnis von α_D vor der Inversion zu α_D nach der Inversion war 1 : 0,514, bezw. 1 : 0,45. Ein Gramm Substanz reduzierte vor der Inversion, bezw. 0,455 g und 0,304 g Cu nach der Inversion 1,2 g und 0,845 g. Das Verhältnis der Inversionskraft vor u. nach der Inversion war also 1 : 2,62 u. 1 : 2,79.

Nach der Inversion fand in beiden Fällen vollständige Vergärung statt. Dabei war bis zum Schlufs der Vergärung eine abnehmende Rechtsdrehung vorhanden. Lävulose war also nicht zugegen, da sie langsamer vergärt als Dextrose, und deshalb ein Zeitpunkt eintreten müfste, in dem die Lsg. Linksdrehung zeigt. Dem Gallisin von Schmitt ist der Körper sehr ähnlich, doch ist das Reduktionsvermögen abweichend. — Eine Fütterung der Bienen, von denen der Honig stammte, mit Stärkezucker, hatte nicht stattgefunden. (ZAng. 1889. 607—9. Erlangen. Untersuchungs-Laboratorium.) Bodländer.

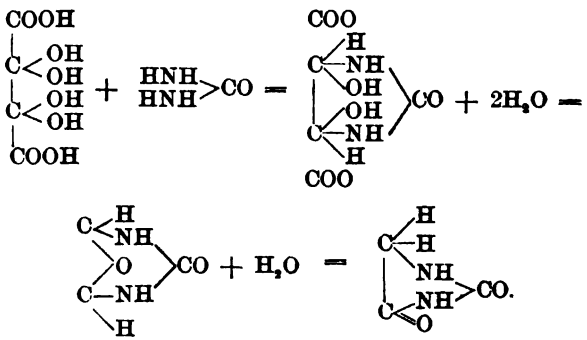
Hans Thierfelder, *Über die Identität des Gehirnzuckers mit Galaktose*. Kohlehydrate sind schon mehr oder minder rein von verschiedenen Forschern aus dem Gehirn dargestellt worden, indes genügen die gemachten Angaben nicht, die Natur dieses Kohlehydrats festzustellen. Eine genauere Unters. schien notwendig, um zu entscheiden, ob in der That ein neuer Zucker, der einen eigenen Namen verdient, vorliegt, oder ob etwa die sogen. Cerebrose nicht identisch ist mit einer der bereits bekannten Glykosen. Als Ausgangspunkt wurde derjenige phosphorfreie Körper gewählt, den man durch Kochen von Protagon mit Barytwasser und Umkrystallisieren

des abfiltrierten Rückstandes aus A. erhält, und der Cerebrin genannt worden ist. Dieses Cerebrin wurde mit verd. Schwefelsäure 5 Stunden lang im Ölbade auf 115—125° erhitzt. Die von der entstandenen bräunlichen M. abfiltrierte Fl. wurde mit Baryt neutralisiert, dieser mit Schwefelsäure genau ausgefällt u. das Filtrat zuletzt unter der Luftpumpe eingeengt. Der erhaltene Sirup fing nach Zusatz einer geringen Menge von A. sofort zu krystallisieren an und verwandelte sich in eine feste Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus W. mit Hilfe von Tierkohle weiter gereinigt wurde. Die Analyse dieser Krystalle ergab $C_6H_{12}O_6$, sie waren sehr hart, schmeckten süfs und l. sich leicht in W., die wss. Lsg. reduzierte FEHLING'sche Lsg., drehte nach rechts und gärte nicht mit Hefe. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde Schleimsäure erhalten, womit es sehr wahrscheinlich wird, dafs der Gehirnzucker Galaktose ist, denn bis jetzt kennt man kein anderes Kohlehydrat $C_6H_{12}O_6$, welches mit Salpetersäure Schleimsäure bildet. Vf. erhielt 68% Schleimsäure, KENT und TOLLENS erhielten 77,4%. Die weiter angestellten Verss. sind nun geeignet, die Vermutung auf Galaktose zu bestätigen. Den F. der Galaktose fand v. LIPPMANN bei 168°, der Gehirnzucker schm. bei 165—168°. Zur Reduktion von 10 ccm FEHLING'scher Fl., die mit dem vierfachen Volum W. verd. ist, sind nach SOXHLET 0,0533 g Galaktose erforderlich. Vf. fand bei dem gleichen Vers. 0,05372 g seines Gehirnzuckers notwendig. Der letztere zeigte ferner Birotation, nach 7 Stunden bei 24° war $\alpha_D = 77{,}995°$, für Galaktose unter denselben Umständen ist $\alpha_D = 79{,}413°$. Die in gewöhnlicher Weise erhaltene Phenylhydrazinverb. des Gehirnzuckers schm. rasch erhitzt bei 192°. FISCHER giebt den F. von Phenylgalaktosazon beim raschen Erhitzen zu 193—194° an. (Z. **14**. 209—16. 5/11. [30/8.] Strafsburg. Physiol.-Chem. Inst.) SACH.

Richard Anschütz, *Über eine neue Bildungsweise des Hydantoïns.* Vf. versuchte, durch Behandlung von dioxyweinsaurem Natrium mit HCl u. Harnstoff einen bequemeren Weg zur Synthese der Harnsäure aufzufinden, indem er es für möglich hielt, dafs das bei Übergang der Dioxyweinsäure in Tartronsäure als Zwischenglied gebildete Halbaldehyd der Mesoxalsäure (I) mit Harnstoff sich zu der Verb. II umsetzen würde, aus der durch Abspaltung von einem Molekül H_2O Harnsäure von der von MEDICUS aufgestellten Formel III entstehen würde.



Es entstand dabei aber Hydantoïn, F. 215—216°, vielleicht nach den Gleichungen:



(A. **254**. 258—61. Bonn.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz, *Über die Darstellung von Flaveanwasserstoff.* Man kann Flaveanwasserstoff, $C_2H_2N_2S$, leicht rein erhalten, wenn man das beim Leiten von Schwefelwasserstoff und Cyan über A entstehende dunkel gefärbte Rohprod. aus trockenem h. Chlf. umkrystallisiert. Man erhält dann hellgelbe, breite, plattenförmige Nadeln, die bei 87—90° unter Zers. schmelzen. (A. **254**. 262—64. Bonn.) BODL.

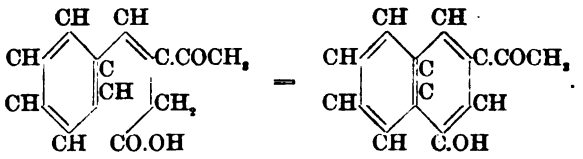
Th. Poleck, *Über die chemische Konstitution des Safrols.* G. WAGNER (**89**. I. 41) hat nachgewiesen, daſs die Allylgruppe nicht zu Propionsäure oxydiert wird. Deshalb erscheint die Beobachtung von SCHIFF (B. **17**. 1935) zweifelhaft, derzufolge bei Oxydation von *Safrol*, welches seitdem als Methylenäther eines Allyldioxybenzols erkannt ist, Propionsäure gebildet wird. Vf. fand, daſs keine Propionsäure bei der Oxydation von Safrol durch $KMnO_4$ entsteht, wahrscheinlich hat SCHIFF Propionsäure und Essigsäure verwechselt. (B. **22**. 2861—63. 11/11. [30/10.] Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univers.) WAGNER.

Hugo Erdmann, *Über Abkömmlinge und Umwandlungen der Benzallävulinsäure.* Durch Erhitzen von 212 g Benzaldehyd mit 164 g fein zerriebenem Natriumacetat und 232 g reiner Lävulinsäure am Rückfluſskühler bildet sich unter Entwickelung von Essigsäure und CO_2 benzallävulinsaures Natrium, welches nach Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds und der Essigsäure durch Wasserdampfdestillation in W. gel. und vom Harz abfiltriert wird. Aus der Lsg. scheidet sich nach Zusatz von HCl Benzallävulinsäure zunächst als Öl, dann in Krystallen aus; durch Umkrystallisieren aus Chlf. erhält man sie in kleinen, weiſsen Krystallen der Zus. $C_{12}H_{12}O_3$; F. 125°, l. in 200 Tln. k., 30—40 Tln. h. W., ll. in A. u. Chlf. und in PÄ. Durch Säuren und durch Alkalien wird die Verb. in ihre Komponenten, Benzaldehyd und Lävulinsäuren gespalten. Das Natrium- und Kaliumsalz wurden nicht krystallisiert erhalten; das Calciumsalz hat die Zus. $(C_{12}H_{11}O_3)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$, das Bariumsalz hat 5 W., das Magnesiumsalz ist wasserfrei, das Kadmiumsalz hat 2 W., das Silbersalz ist wasserfrei. Durch Lösen der Säure in Methylalkohol und Zufügung von H_2SO_4 wurde der Methylester, $C_{13}H_{14}O_3$, K_{23}. 200—230°, erhalten. Die Säure addiert kein Brom, wohl aber der Ester, von dem aber kein festes Additionsprod. erhalten wurde. Mit HBr entsteht Brombenzyllävulinsäure, $C_{12}H_{13}BrO_3$, F. 125—130°. Durch rauchende HNO_3 findet Nitrierung statt, wahrscheinlich unter Bildung eines Gemisches einer p- und o-Nitroverb. Es wurde ein Kalksalz, $(C_{12}H_{10}O_5N)_2Ca + 4H_2O$, in rotgelben Krystallen erhalten.

Beim Erhitzen von Benzallävulinsäure entweichen W. und CO_2, und ein gelbes, beim Erkalten gröſstenteils krystallinisch erstarrendes Öl. Dasselbe geht bei Behandlung mit sehr verd. Natronlauge und Ä. in Lsg.; aus dem Ä. wurde ein dem Zimmtaldehyd ähnlich riechendes Öl von der Zus. $C_{11}H_{12}O$ verunreinigt mit einem anderen Körper, vielleicht seiner Benzaldehydverb., abgeschieden. Das Hauptprod. der Rk. befindet sich in der alkal. Lsg. und wird daraus durch CO_2 in krystallinischem Zustand gefällt. Es hat die Zus. $C_{12}H_{10}O_2$ und ist, wie Vf. schon früher darlegte (**86**. 823 und **88**. 470), 3-Aceto-1-naphtol; F. 168° in Eisessig und A. ll., in den meisten üblichen Lösungsmitteln wl., in W. swl.; die Verb. zeigt groſse Analogie mit dem von WITT beschriebenen (**88**. 374) *4-Aceto-1-naphtol.* Die Natriumverb. krystallisiert in gelben, stark wasserhaltigen Blättchen; seine wss. Lsg. giebt mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure intensiv bordeaurote Färbung. Beim Kochen des Acetonaphtols mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat, $C_{14}H_{12}O_3$, F. 108 bis 109°, bei Behandlung der alk. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet sich das Oxim $C_{12}H_{11}O_2N$, F. 173—174°. Versuche, durch Oxydation des Acetonaphtols die entsprechende Oxynaphtoësäure zu erhalten, gaben noch kein befriedigendes Ergebnis; beim Schmelzen mit Kali entstand eine kleine Menge einer bei 205° schm. Säure, welche vielleicht mit der Oxyisonaphtoësäure von STUMPF (A. **188**. 11) identisch ist.

Bei Reduktion der Benzallävulinsäure mit Natriumamalgam entsteht *Benzyllävulinsäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, derbe, weiße, glänzende Nadeln vom F. 98—99°. K_{40}. 230 bis 235°. Durch kochende Alkalien und H_2SO_4 wird die Säure nicht gespalten, beim Stehen der Lsg. in konz. H_2SO_4 nimmt dieselbe eine dunkel blaugrüne Färbung an. Das Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_3)_2.Ca + 3H_2O$ ist in W. ll. und giebt mit Metallsalzen verschieden gefärbte Ndd., das Silbersalz ist in h. W. l. Mit Hydroxylamin giebt die Benzyllävulinsäure das Oxim $C_{12}H_{15}O_2N$; dasselbe hat bitteren Geschmack und sehr stark saure Rk., trotzdem es basische Eigenschaften besitzt und in Mineralsäuren viel leichter l. ist als in W. Bei Destillation der Benzyllävulinsäure unter gewöhnlichem Druck wird W. abgespalten, und es entsteht ein hellgelbes Öl, das *Benzylangelicalakton*, $C_{12}H_{12}O_2$, die DD. war statt, wie berechnet, 6,49, nur 4,01 infolge starker Zers. Durch weitere Reduktion der Benzyllävulinsäure mit Natriumamalgam entsteht *Benzyl-γ-oxyvaleriansäure*, welche beim Kochen in schwach mineralsaurer Lsg. das *Benzylvalerolakton*, $C_{12}H_{14}O_2$, liefert; große wasserhelle, bei 86° schm. Krystalle, wl. in h. W., ll. in Toluol. Durch h. Alkali- oder Erdalkalilsgg. geht es in Salze der *β-Benzyl-γ-oxyleriansäure* über. Die freie Säure $CH_3.CH(OH).CH(C_7H_7).CH_2.COOH$ krystallisiert mit 1 W. in kleinen Prismen, ist in h. W. zl., schm. im wasserhaltigen Zustande bei 55—56°, im wasserfreien bei 75—76°. Das Bariumsalz krystallisiert mit $4H_2O$, das Calciumsalz mit 4 und mit $6H_2O$.

Wegen der Bildung des 3-Aceto-1-naphtols ist die Benzallävulinsäure als *γ-Phenyl-β-acetoisocrotonsäure* aufzufassen, und ihr Übergang in das Naphtol wird durch die Gleichung erläutert:



Die Benzyllävulinsäure hat die Formel $C_6H_5.CH_2<\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_2.COOH\end{matrix}$. Hervorzuheben ist das merkwürdige Verhalten gegen Hydroxylamin, mit welchem sie unter Abspaltung von zwei Mol. W. zu einem neutralen Körper zusammentritt. Die Eigenschaften und Derivate dieses Prod., welches Vf. als *Benzlävoxim* bezeichnet, sollen später näher beschrieben werden. Das in vieler Beziehung von dem anderer ungesättigter Säuren, bez. γ-Ketonsäuren abweichende Verhalten der Benzallävulinsäure zeigt, in wie hohem Grade die an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen Benzyliden und Acetyl sich gegenseitig beeinflussen. (A. **254**. 182—218. Halle.) Bodl.

O. Hinsberg und **L. v. Udránszky**, *Über einige Benzoylverbindungen*. Die von Baumann angegebene Methode für den Nachweis und die Bestimmung mehrwertiger A. (vgl. Baumann und Udransky **88**. 1371), welche darin besteht, daß man diese Körper durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid in feste, in W. unl. Verbb. überführt, haben Vff. auch zur Darst. der Benzoylverbb. verschiedener Phenole und aromatischer Aminbasen benutzt und folgende Körper dargestellt: *Hydrochinondibenzoat*, F. 199—200°, *Resorcindibenzoat*, F. 117°, *Brenzcatechindibenzoat*, F. 84°, *Dibenzoyl-o-phenylendiamin*, F. über 280°, *Dibenzoyl-p-phenylendiamin*, F. über 300°; letzterer Körper bildet beim Nitriren ein Prod. der Formel $C_6H_2NO_2(NH.COC_6H_5)_2$, F. 251°, welches beim Spalten mit H_2SO_4 *Nitro-p-phenylendiamin*, F. 137° liefert. Ferner wurden dargestellt: *Dibenzoyl-m-phenylendiamin*, F. 240°, *Dibenzoyl-o-toluylendiamin*, F. 263—264°, *Dibenzoyl-α-β-naphtylendiamin*, F. 291°, *Tribenzoyltriamidobenzol*, F. 260°, *Dibenzoyl-o-amidophenol*, F. 182°, *Dibenzoyl-p-amidophenol*, F. 231° und *Tetrabenzoyltriamidophenol*, F. 256°. (A. **254**. 252—58. Freiburg i. B., Baumann's Laboratorium.) Bodländer.

Adolf Spilker, *Über neue stickstoffhaltige Abkömmlinge der Salicylsäure.* (Vgl. TIEMANN **89**. II. 919ff). Um Salicylenylamidoxim zu erhalten, wurde zunächst Salicylamid und daraus das Thioamid dargestellt. Sowohl aus letzterem wie aus dem Nitril (**88**. 100) wurde das Amidoxim dargestellt. Nitril und Oxim sind bereits von MILLER (**88**. 1359) beschrieben, von den sonstigen Derivaten ist die Bildung einer Sulfonsäure hervorzuheben.

Salicylamid (H. II. 958), der F. ist 138°; *Dibromsalicylamid*, $C_6H_2Br_2(OH)CONH_2$, aus der konz. w. wss. Lsg., des vorigen durch überschüssiges Br-W., Nadeln aus verd. A., F. 183° unter Zers., ll. in A. und Ä., weniger in Chlf. und Bzl.; *Salicylthioamid*, $C_6H_4(OH)CS.NH_2$, aus dem Amid u. P_2S_5, Nadeln aus stark verd. A., F. 117—118°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. W., Kalilauge; *Dibromsalicylthioamid*, $C_6H_2Br_2(OH)CSNH_2$, aus der Lsg. des vorigen in verd. A. mit überschüssigem Br-W, dunkelviolette Nadeln aus A., F. ca. 230°, zwl. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W.; *Dibromsalicenylamidoxim*, $C_7H_6N_2O_2Br_2$, aus Dibromsalicylthioamid, Blättchen aus verd. A., F. 180°, ll. in A. und Ä., weniger in Bzl., Chlf., Lg., swl. in W.; *Salicenylamidoximsulfonsäure*, $C_6H_3(OH)(SO_3H).C(:NOH)NH_2$, aus 1 Teil Amidoxim und 10 Tln. H_2SO_4 bei 150°, unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., swl. in k. W., ll. in sd. W., h. verd. A., Alkali und Erdalkalisalze sind ll., z. B. $(C_7H_7N_2SO_5)_2Ba$, unl. in A.; *Benzoylsalicenylamidoxim*, $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (in der Oximidogruppe benzoyliert), Nadeln aus verd. A., F. 173°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in Lg. und W.; *Acetylsalicenylamidoxim*, $C_9H_{10}N_2O_3$, Blättchen aus verd. A., F. 117°, wl. in Chlf., Bzl., W., ll. in A., Ä.; *Salicenylaxoximbenzenyl*, $C_{14}H_{10}N_2O_2$, F. 128°, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; *Salicenylaxoximäthenyl*, $C_9H_8N_2O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 77°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in W.; *Dibenzoylsalicenylamidoxim*, $C_{21}H_{16}N_2O_4$, F. 127°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in W.; *Benzoylsalicenylaxoximbenzenyl*, $C_{21}H_{14}N_2O_3$, Nadeln aus A., ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger in A., unl. in W.; *Acetylsalicenylaxoximäthenyl*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, Nadeln aus verd A., F. 74°, wl. in W., sll. in A., Ä., Chlf., Lg.; *Salicenylamidoximäthyläther*, $C_9H_{12}N_2O_2$ Öl, K. 278° (K_{150}. 220°), ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; *Acetylsalicenylamidoximäthyläther*, $C_{11}H_{16}N_2O_3$, Öl, K_{180}. 195°, unl. in W., sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., l. in Lg.; *Salicenyläthoximchlorid*, $C_9H_{10}NO_2Cl$, Öl, K. 233—234° (K_{20}. 178°), unl. in W., sll. in A., Ä., Bzl., Lg.; *Salicenylphenyluramidoxim*, $C_{14}H_{13}N_3O_3$, Blättchen aus verd. A., F. 119° unter Zers., zll. in Bzl., Chlf., sll. in A., Ä., unl. in W.; *Salicenyluramidoxim*, $C_8H_9N_3O_3$, Blättchen aus verd. A., F. 148° unter Zers., wl. in W., ll. in A., Bzl., weniger in Chlf. u. Ä. (B. **22**. 2761—89. 11/11. [28/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Percy F. Frankland, Grace C. Frankland und **J. J. Fox,** *Untersuchungen über die reinen Gärungen.* Die Vff. haben Reinkulturen von einem kleinen Bacillus bereitet, der nicht nur in Lsgg. von Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker und Stärke, sondern auch in solchen von Mannit, Glycerin und Calciumglycerat Gärung hervorruft. In jedem Falle sind die Gärungsprodd. die nämlichen, hauptsächlich Äthylalkohol und Essigsäure, daneben kleine Mengen von Ameisensäure und eine Spur Bernsteinsäure. Der A. wurde durch Destillation isoliert, die Essig- und Ameisensäure nach Umwandlung in das Bariumsalz bestimmt, die Bernsteinsäure wurde extrahiert und in freiem Zustande gewogen. Beim Mannit kamen in den Gärungsprodd. 2 Mol. A. auf 1 Mol. Essigsäure, beim Glycerin 3 Mol. A. auf 1 Mol. Essigsäure. Der Organismus verursacht keine Gärung in Lsgg. von Dulcit, dem Isomeren des Mannits; es ist dies ein sehr überraschendes Beispiel, von der Fähigkeit der Mikroorganismen zwischen den nächst verwandten Körpern eine Auswahl zu treffen.

Auch in Lsgg. von Erythrit, Äthylenglykol, Calciumlactat, -tartrat, -citrat und -glycolat wurde keine Gärung hervorgerufen. Wegen der beiden Hauptgärungsprodd. des Bacillus haben ihm die Vff. den Namen Bacillus aethaceticus gegeben. (ChN. **60**. 187.) BODLÄNDER.

W. Ebstein, *Einfluſs der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente.* Bereits früher (**75**. 518) haben Vf. und J. MÜLLER den Nachweis geliefert, daſs das diastatische Ferment, welches von den Genannten aus der Leber dargestellt wurde, durch Säuren auch in sehr schwacher Konzentration in seiner Wirkung mehr oder weniger gehemmt wird. Vf. hat diese Verss. jetzt fortgesetzt, um den Einfluſs zu ermitteln, welchen schwache Säuren, namentlich CO_2, sowie ferner Ruhe und Bewegung und endlich das Licht auf die Wirksamkeit der in verschiedenen Geweben und Organen vorhandene saccharifizierende Fermente ausüben. Die mit diesen diastatischen Fermenten und Glykogenlsgg. ausgeführten zahlreichen Verss. ergaben insbesondere, daſs auch die CO_2 einen hemmenden Einfluſs auf die Wirkung der saccharifizierenden Drüsensekrete und die aus den Organen und Geweben des tierischen Organismus dargestellten diastatischen Fermente hat. Ferner ergab sich, daſs die in Rede stehenden diastatischen Fermente weit energischer wirken, wenn ihre kleinsten Teile durch Schütteln mit der Glykogenlsg. in fortwährender Bewegung sind, als wenn die betreffenden Ferment- und Glykogenlsgg. sich im Ruhezustande befinden, daſs aber der hemmende Einfluſs der CO_2 auf die Umsetzung des Glykogens auch beim Schütteln regelmäſsig und deutlich hervortritt. Im Gegensatze hierzu zeigte sich, daſs die nach der DUBRUNFAUT'schen Methode dargestellte Diastase bei Anwesenheit schwacher Säure und von CO_2 einen stärkeren Einfluſs auf die Umsetzung von Glykogenlsg. hat. Zu den erst erwähnten Verss. mit diastatischen Fermenten des tierischen Organismus wurde benutzt die menschliche Mundflüssigkeit und das aus dieser sowie aus den Speicheldrüsen verschiedener Tiere dargestellte diastatische Ferment, ferner Pankreas- und Muskelglycerinextrakte, sowie aus Nieren, Harn, Milz, Blut und der Schleimhaut des Magens gewonnene Fermente. Beiläufig wurde erwiesen, daſs das Eiweiſskörper peptonisierende Papayotin gleichfalls eine diastatische Wirkung besitzt, welche auch durch den Einfluſs der CO_2 gehemmt werden kann, während Lsgg. von trockenem Blut- und Eiereiweiſs wohl eine diastatische Wirkung besitzen, welche aber nicht durch CO_2 gehemmt wird. Entgast man Leberbrei durch Kochen desselben im luftverdünnten Raume, oder leitet man entkohlensäuerte Luft durch denselben, so wird die Umsetzung des darin befindlichen Glykogens beschleunigt, namentlich ist dies der Fall, wenn der Leberbrei gleichzeitig durch einen Rührapparat in Bewegung gehalten wird. Walten nun ähnliche Verhältnisse wie bei diesen Verss. auch im tierischen Organismus ob, so ist die CO_2 als Regulator für die Einw. der diastatischen Fermente auf das Glykogen anzusehen, wie Vf. weiter in seinem Buche über die Zuckerharnruhr, ihre Theorie und Praxis (Wiesbaden 1887), dargelegt hat. (NRd. **4**. 557—58. 2/11.) SACHSSE.

E. Kramer, *Einwirkung von Saccharomyces mycoderma auf Wein.* Gesunder weiſser Wein wurde mit einer Reinkultur des Pilzes geimpft und 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Gesamtsäuregehalt fiel dabei im Durchschnitt von drei Verss. von 0,735% auf 0,579%. Sodann wurde Wein mit gewöhnlicher Saccharomyces mycoderma, worin nachweislich auch Mycod. aceti enthalten war, geimpft. Am neunten Tage war der Gesamtsäuregehalt von 0,73% auf 0,60% gefallen und nach weiteren fünf Tagen auf 0,85% gestiegen. Es hat also Saccharomyces mycoderma durch Verbrennen der ursprünglichen Säure den Boden für die Essiggärung vorbereitet. (Glasnik. hrz. naravosl. družtva. **4**. 195—98. Agram. Bot.-phys. Instit.) JANEČEK.

H. Will, *Prüfung der Hefe auf Gärkraft.* Die Methode von MEISSL, die Hefe auf Gärkraft zu prüfen (**84**. 102) verdient vor dem Verfahren von HAYDUCK (**86**.

288. 726) den Vorzug. Der Zusatz von Nährsalzlsgg. zu dem Zuckergemisch ist hierbei von Wichtigkeit, denn ohne einen solchen findet man Bierhefe oft von besserer Wirkung als Preſshefe. (VIII. VBayr. Würzburg. 1889. München; PZtg. **34**. 653. 26/10.) PROSKAUER.

A. Chauveau, *Veränderlichkeit von Bacillus Anthracis.* Vf. beschreibt Kulturversuche, durch welche nachgewiesen wird, daſs aus dem Bacillus Anthracis sich eine vollkommen ungiftige Form züchten läſst, die man dann aber durch geeignetes Verfahren wieder in die ursprüngliche giftige Form überführen kann. (Cr. **109**. 596 bis 603. [14/10.*].) SACHSSE.

A. Chauveau, *Der Zusammenhang zwischen pathogenen und saprogenen Bakterien.* Die von PASTEUR ausgeführte Abschwächung der Virulenz der Milzbrandbacillen veranlaſste den Vf., das nämliche durch komprimierten Sauerstoff zu erreichen. Er erhielt dabei Kulturen, welche vollkommen unwirksam geworden waren, wie Impfungen an Hammeln zeigten. Die Versuchstiere wurden durch die Impfung gegen virulenten Milzbrand immun, denn von 9 derselben starben nur 2, als ihnen virulenter Milzbrand beigebracht worden war. Die beiden Eigenschaften, virulent zu wirken und abgeschwächt in der Virulenz eine Immunität des Individuums gegen den Einfluſs der virulenten Bakterien hervorzurufen, sind nach dem Vf. in allen pathogenen Bakterien vereinigt. Die Reproduktion der verschwundenen Virulenz war bei den Milzbrandkulturen, deren Infektionsfähigkeit beseitigt war, ebenso leicht und sicher, als wenn letztere nur eine Schwächung erlitten hätten. Es war aber diese Zurückverwandlung nur bei im Glase gezüchteten Kulturen gelungen. Bei dem ganzen Vorgang spielt auch die Zus. des Nährbodens eine groſse Rolle, welcher gewissermaſsen arm an Nährstoffen sein muſs u. besonders Blut eines frisch getöteten Tieres enthalten soll. Durch mangelhafte Sauerstoffzufuhr wird ein die Rückverwandlung beschleunigender Einfluſs ausgeübt. (Cr. **108**. Nr. 7. u. 8; Naturw. Wochensch. **4**. 213—15. 1/10.) PROSKAUER.

L. Heim, *Versuche über blaue Milch.* Vf. beschreibt die Bakterien der blauen Milch und ihr Wachstum auf verschiedenen Nährmedien. Der gesättigste dunkelgrüne Farbstoff entsteht in einem Fleischsaft, welcher durch mehrere Stunden langes Kochen des Fleisches im Dampfapparat ohne irgend welchen Zusatz sich bildet. Die Kulturen erzeugen auf allen Nährböden einen üblen Geruch; saure Nährböden werden dabei alkalisch. In keimfrei gemachter Milch bildet sich der Farbstoff nur in sehr geringem Maſse; durch fortgesetzte Umzüchtungen auf künstlichen Nährsubstraten, spez. auf Gelatine und Agar kann die Fähigkeit der Bakterien der blauen Milch, Farbstoff zu bilden und Milch blau zu machen, allmählich abnehmen, sogar ganz verloren gehen. Zur Erzeugung eines guten Materials nimmt man nicht keimfrei gemachte Magermilch. Die Bakterien der blauen Milch vermögen mehrwöchentliches Eintrocknen zu überdauern. Eine Sporenbildung konnte nicht beobachtet werden. Die Bakterien waren in 10 Minuten bei 55°, in 5 Minuten bei 75° und in 1 Minute bei 80° abgestorben. Was speziell die Desinfektion gröſserer Gefäſse, welche blaue Milch enthielten, betrifft, so läſst sich eine solche nur bei längerer Einw. strömenden Wasserdampfes erreichen. In Milchwirtschaften, in welchen das Blauwerden der Milch eingetreten ist, müſste man groſse Gefäſse nach dem Reinigen gehörig auskochen, und wo Dampf zur Verfügung steht, derartig mit Dampf behandeln, daſs man sicher sein kann, daſs an jeder einzelnen Stelle des Gefäſses eine Temperatur von mindestens 80° C. für mehrere Minuten erreicht ist. Vf. beschreibt ferner das Verhalten der Bakterien der blauen Milch bei 30—40°, um einen Einblick in die Biologie derselben zu erlangen, und gegen verschiedene Gasarten. Die Bakterien haben die Fähigkeit, auf demselben Nährboden verschieden aussehende Kolonieen zu bilden, u. besonders ist die ungleiche Art ihres Wachstumes auf Kartoffeln interessant.

Die Natur des gebildeten Farbstoffes zu ermitteln, gelang dem Vf. nicht; der blaue Farbstoff wird auf Zusatz von Alkalien (ausgenommen NH_3) rosa, durch Säuren wieder blau. (AGes. **5**. 518—36. Oktober. Berlin.) PROSKAUER.

Cadéac u. A. Meunier, *Versuche über die antiseptische Wirkung der ätherischen Öle.* Die Kulturen von Bakterien wurden an Platindrähten in das äth. Öl getaucht, darin beliebig lange Zeit belassen und von neuem auf Gelose (Agar) überimpft. Dort verdampft das noch anhaftende äth. Öl, und die Mikroorganismen entwickeln sich, sobald jenes nicht eingewirkt hat. Den Typhusbacillus tötete eine 1%ige $HgCl_2$-Lsg. in 10 Minuten und Jodoformäther in 36 Stdn. In weniger als 24 Stdn. töteten die Bacillen des Typhus: Zimmtcanellöl von Ceylon, Nelkenöl, Eugenol, Thymian-, Serpyllum, Verbena. ind.-, Patschouli-, Zittwer-, Wermut-, Sandel- und Cedratöl. Nach 24—48 Stunden zeigten sich wirksam; Kümmel-, Mutterkümmel-, Wachholder-, Matico-, Galbanum-, Melissen-, Baldrian-, Citronen-, Angelika-, Sellerie-, Wasserfenchel-, Sabina-, Copaiva-, Pfeffer-, Terpentin-, Opoponax-, Rosen-, Kamillen- und Alantöl. Andere Öle wirken erst nach 2—10 Tagen. — Auf Rotzbacillen wirkt $HgCl_2$ in 15 Minuten ein, zwischen 15 Minuten bis 24 Stunden: Ceyloncanell-, Nelken-, Thymian-, Serpyllum-, Verbena ind.-, Patschouli-, Geranium- u. Origanumöl. Andere Öle äußerten erst nach 24—48 und wieder eine andere Reihe derselben erst nach 2—15 Tagen eine Wirkung. Vff. glauben, daß bei der Ungiftigkeit aller dieser Körper ihre Anwendbarkeit bei der Behandlung infektiöser Krankheiten nicht ausgeschlossen wäre. (AIP; PP. **12**. 761. 10/11.) PROSKAUER.

Hedwig Zimmerli, *Über die antiseptische Wirkung der isomeren salicylsauren Kresole, des salicylsulfonsauren Natriums u. des α-oxynaphtolsulfonsauren Natriums, sowie das Verhalten der beiden letzten Körper im Organismus.* Das Salol wird im Organismus in seine Komponenten, Phenol und Salicylsäure, gespalten, und fragt es sich, wie die Homologen des Salols, die salicylsauren Kresole in ihren antiseptischen Eigenschaften sich untereinander und zum Salol verhalten. Ferner wollte Vf. für die Salicylsäure, die trotz vorzüglicher Eigenschaften große Nachteile (wl. im W., unangenehmen Geschmack u. dgl. m.) besitzt, einen Ersatz schaffen. Die drei isomeren salicylsauren Kresole von der Zus. $C_6H_4.OH.COOC_6H_4CH_3$ sind weiße, krystallinische Körper, von salolähnlichem Geruch, in W. unl., ll. in A. und mit Fe_2Cl_6 sich intensiv violett färbend. Dieselben besitzen desodorisierende Kraft u. setzen die Entwickelungsfähigkeit der Bakterien herab. Letztere werden aber nicht getötet. Alle drei wirken schwächer wie Salol. Das salicylsaure m-Kresol würde sich als Streupulver eignen. Als Ersatz für das Natriumsalicylat wurde das saure *salicylsulfonsaure* Na, $C_6H_3OH.CO_2H.SO_3Na$, geprüft. Die Verb. steht hinsichtlich der antiseptischen Wirkung unter der Salicylsäure, dagegen über dem Natriumsalicylat. Das α-oxynaphtolsulfonsaure Na, $C_6H_5(OH).CO_2H.SO_3Na$, schmeckt bitter adstringierend, färbt sich mit Fe_2Cl_6 dunkelblau und zeigt weniger antiseptische und antifermentative Kraft als das vorige Salz. Es scheint den Organismus unverändert zu passieren. (Diss. SchwW. **27**. 395—66. 25/10. Aarau.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kaemmerer, *Über die Schädlichkeit des Gassperrwassers für Fische.* Nach Entleerung des Sperrwassers eines Gashälters in den städtischen Gasanstalten Nürnbergs starben in der Pegnitz u. Regnitz Fische in großer Menge ab. Bei der Unters., ob dieses Fischsterben durch das Gaswasser oder durch Abwässer von anderen Fabriken bewirkt worden sei, zeigte es sich, daß das Gassperrwasser in konz. Form für hineingebrachte Fische sofort tötlich wirkt, und daß selbst nach dem Verdünnen mit der 20 fachen Menge reinen W. Fische im Gewichte von 130 g starben. Das Gassperr-

wasser enthielt Rhodanverb., Naphtalin, leichte Teeröle, NH_3 in grofser Menge, ferner die Bestandteile des Leuchtgases, CO und Acetylen. Durch Eindampfen auf $^1/_3$ seines Vol. konnte dem Gassperrwasser die Giftigkeit zum Teil genommen werden, u. wenn man die verdampften $^2/_3$ durch reines W. versetzte, so lebten Fische viele Stunden ohne Schädigung darin. Vf. glaubt, dafs der giftige Bestandteil weder den gasförmigen, noch flüchtigen Stoffen angehöre, sondern dafs bei längerem Kochen eine Spaltung unter Bildung von NH_3 u. Aminbasen stattfinde, und die Giftwirkung wahrscheinlich auf ein Cyanür oder Isocyanür zurückzuführen sei. Um alle Übelstände zu vermeiden, verwendet man in Nürnberg jetzt das Gassperrwasser zur NH_3-Darst. im FELDMANN'schen Apparate. (VIII. VBayr. Würzburg. 1889. [Nürnberg.]; PZtg. **34**. 653. 26/10.) PROSKAUER.

Stockmeier, *Über die Ranzidität der Speisefette.* Vf. fordert von einem Speisefett, dafs dasselbe nicht mehr als 8 Säuregrade nach KÖTTSTORFER (1 ccm N-Alkali für 100 g Fett = 1 Ranziditätsgrade = 0,282% Ölsäure oder 0,088% Buttersäure) besitze. — In der Diskussion bemerkt GANTHER (Heilbronn), dafs ihm das Phenolphtaleïn kein genauer Indikator für die Titration der Fette erscheine; er habe bei Verwendung von Phenolphtaleïn fünfmal mehr Säure gefunden als beim Tüpfeln mit gutem Lackmuspapier. — HALENKE (Speyer) warnt davor, für die Ranzidität der Fette eine Grenzzahl aufzustellen. (VIII. VBayr. Würzburg. 1889. Nürnberg; PZtg. **34**. 653. 26/10.) PROSKAUER.

H. Böttger, *Untersuchungen über Fleischextrakte.* Die von LIEBIG angegebene Untersuchungsmethode für Fleischextrakt ist nicht fehlerfrei. Vf. giebt eine Methode an, aus dem Alkoholextrakte und der wss. Lsg. der in A. unl. Bestandteile den Gesamtgehalt der einzelnen Stoffe zu ermitteln. (VIII. VBayr. Würzburg. 1889; PZtg. **34**. 653. 26/10.) PROSKAUER.

Cotta und **Clark,** *Erneute Feststellungen des Unterschiedes zwischen Vor- und Nachmilch.* Vff. haben folgende Resultate bei gebrochener Melkung (je 1 Pint = 0,568 l) erhalten:

Reihenfolge der Milchproben	1 Gemelk Fett %	2 Gemelk Fett %	2 Gemelk Rahm %	Rahm-Vielfaches von Fett
1	1,76	1,33	7,7	5,8
2	2,30	1,73	8,7	5,0
3	2,70	2,46	7,7	3,1
4	2,95	2,90	9,5	3,3
5	3,75	3,36	10,6	3,2
6	—	3,86	12,2	3,2
7	5,16	4,86	15,2	3,1
8	5,03	5,83	13,3	2,3
9	5,65	6,13	18,1	3,0
10	6,35	7,26	20,9	2,9
11	6,80	8,10	21,6	2,7
12	8,45	9,70	25,9	2,7
13	—	11,50	32,6	2,8

Hierzu bemerken die Referenten, dafs diese Mitteilungen besonders interessant wegen des Verhältnisses von Fettgehalt zum Rahmgehalte seien. Während Milch verschiedener Herkunft in der Regel um so mehr Rahm abscheidet, je fettreicher sie ist, scheint hier bei Milch derselben Kuh und desselben Gemelkes das umgekehrte Verhältnis stattzufinden. (Molk.-Ztg. **3**. 217; VNa. **4**. 135—36.) PROSKAUER.

Babcock, *Die Zusammensetzung der Milch und einige Umstände, welche die Entrahmung beeinflussen.* Die Gröfsenverhältnisse der Milchkügelchen, welche für die Aufrahmung von Bedeutung sind, liegen bei den Jersey- u. Guernseyrassen günstiger, als bei der Milch der Holsteiner. Jene liefern Milch mit grofsen und gleichmäfsigen

Milchkügelchen, diese zwar gleichmäfsige, aber kleine Milchkügelchen. In der Milch der Ayrshires sind die Fettkügelchen klein und unregelmäfsig. Die mittlere Zus. giebt Vf. etwas abweichend von FLEISCHMANN an:

	BABCOCK	FLEISCHMANN
Fett	3,5%	3,4%
Stickstoffsubstanzen	4,3 „	3,6 „
Milchzucker	4,5 „	4,5 „
Asche	0,7 „	0,75%
Wasser	87,0 „	87,75 „
D.	1,030—36	1,029—34.

(Bull. Agric. Stat. Univ. of Wisconsin; MZ. **18**. 334; VNa. **4**. 134.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern* (Forts. von **89**. II. 989). Die Dosierung der Arzneien richtete sich bei den hippokratischen Ärzten zwar nach bestimmten Prinzipien, beschränkte sich aber meistens auf das Augen-, resp. Griffmafs. So waren z. B. Mafse für trockene Dinge: Eine Hand voll, ein Hirsekorn grofs etc., für Fll. ein Näpfchen voll, ein Muschelschälchen voll. Als Gewichte dienten u. a. eine Obole, Drachme, Mine und das Talent, wobei Mafs und Gewicht in den Provinzen Griechenlands verschieden waren. Berühmte Ärzte waren nach HIPPOKRATES: DIPHILOS SIPHNIOS, PHILOTIMOS, DIAGORAS, DIOKLES von Karystos. Nach dem Rückgange Athens erhob sich glänzend Alexandrien, wo nach ALEXANDER's Tod der Satrap PTOLEMÄUS LAGI, ein geborener Grieche, das Kultur- und Geistesleben seines Vaterlandes nach Ägypten zu verpflanzen suchte. Der Medizin und besonders der Arzneimittellehre wurde in Alexandrien die gröfste Aufmerksamkeit gewidmet. Berühmte Ärzte dieser Zeit waren: HEROPHILUS aus Chalcedon (300 v. Chr.), ein Anatom, und seine Schüler MANTIAS, DEMETRIUS, ZENO u. a. m., ferner ERASISTRATUS aus Keos (281 v. Chr.) und seine Schüler.

Die Behauptung, dafs sich in dieser Periode die Pharmazie von den anderen Zweigen der Medizin trennte, und dafs der eine durch regelmäfsige Lebensweise (Diätetiker), der zweite durch Arzneimittel (Pharmazeut) und der dritte durch die Hand (Chirurg) heilte, beruht auf einem Irrtum, was Vf. durch Citate aus den Werken von CELSUS und PLINIUS beweist und woraus sich ergiebt, dafs die Bereitung der Arzneien ein Vorrecht der Ärzte war. Zu erwähnen ist noch, dafs durch die Alexandriner gewissermafsen das wissenschaftliche geistige Leben aus dem Altertum in das Mittelalter übergeführt wurde, und dafs ohne dieselben die Werke des ARISTOTELES, THEOPHRAST, HYPOKRATES nicht auf uns gekommen wären. (Ar. **237**. 931—44. 31/10. Goslar a. Harz.) WACHTER.

John Falk, *Einfache Methode, zersetztes Ammoniumjodid zu entfärben.* Um das frei gewordene Jod in zersetztem Ammoniumjodid zu binden, bringt man in die Flasche ein in Fliefspapier eingehülltes Stück kohlensaures Ammon, verschliefst die Flasche und läfst sie so lange stehen, bis Entfärbung eingetreten ist; dann nimmt man das kohlensaure Ammon heraus und läfst die Flasche offen so lange stehen, bis der Geruch nach NH_3 geschwunden ist. (AmPh. **61**. 464; ChZ. **13**. Rep. 298.) BODLÄNDER.

Lecerf, *Ferrum phosphocitricum crystall.* Man versetzt eine Lsg. von Eisensulfat mit einem Überschusse von phosphorsaurem Natron, wäscht den anfangs blauen Nd. gut aus und maceriert ihn 4—5 Tage bei 40° in einer konz. Lsg. von Ammoniumcitrat. Die Fl. wird, sobald sie sich färbt, abgegossen u. durch eine frische Lsg. ersetzt. Man fährt so lange auf diese Art fort, bis die Fl. nur noch eine ganz schwach

grüne Farbe zeigt; der Nd. ist dann weifs geworden. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn rasch mit W., dann mit A. und trocknet unter Luftabschlufs. Das erhaltene Ferrum phosphocitricum ist ein weifsgrünes krystallinisches Pulver, das in k. und leichter in w. W. l., in A. unl. ist. Bei Luftzutritt wird es durch Oxydation allmählich dunkelgrün. Der Geschmack ist weniger tintenartig als der anderer Eisensalze. (Rep. de Pharm. **45**. 387; ChZ. **13**. Rep. 289.) BODLÄNDER.

R. Kayser, *Über die Verwendung von unechtem Blattgold.* Die vom Vf. vorgeschlagene Resolution wird der nächstjährigen Versammlung überwiesen, um dieselbe präziser fassen zu können. (VIII. VBayr. Würzburg 1889. Nürnberg; PZtg. **34**. 653. 26/10.) PROSKAUER.

F. Lutze, *Zur Kenntnis des Somnals.* Das Somnal (**89**. II. 990), äthyliertes Chloralurethan, ist keine chemische Verb., sondern läfst sich durch Zusammenreiben von äquivalenten Mengen Chloralhydrat, Urethan unter Zusatz von etwas A. sofort herstellen. (PZtg. **34**. 652. 26/10. Berlin. Oranienapotheke.) PROSKAUER.

Ed. Ritsert, *Das Somnal.* Vf. weist darauf hin, dafs das RADLAUER'sche Patent ein Mengenverhältnis zwischen Chloralhydrat und Urethan angiebt, welches zu einer Verb. nicht führen kann; dann wird in der Patentabhandlung bald von Chloral, bald von dessen Hydrat gesprochen. Bei Verwendung des ersteren würde man ganz andere Prodd. erhalten, wie bei Verwendung des Hydrates, welches mit Urethan keine chemische Verbindung eingeht. Ein Chloralurethan wird sich nicht in der von RADLAUER angegebenen Weise, sondern nur durch einen chemischen Kondensationsprozefs (Schmelzen mit wasserentziehenden Mitteln etc.) herstellen lassen. Das Somnal ist demnach keine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Lsg. von Urethan in Chloralhydrat und A.; dafür sprechen auch die Löslichkeit mit W., die Hygroskopizität und die physiologische Wirkung. Das Mittel hat übrigens günstige Aufnahme gefunden und kann von „einer wissenschaftlichen Maske" für Chloralhydrat, wie LUTZE (vor. Referat) behauptet, nicht die Rede sein. (PZtg. **34**. 674—75. 6/11.) PROSKAUER.

A. Langgaard, *Über einige neue Schlafmittel.* Das Chloralhydrat ist als Schlafmittel nicht in allen Fällen anwendbar, Paraldehyd, Methylal, Amylenhydrat und Urethan haben ebenfalls nicht allen Anforderungen entsprechen können, weshalb man in neuerer Zeit wieder auf das Chloralhydrat zurückgriff, indem man hoffte, die gefäfs- und respirationslähmende Wirkung dadurch zu kompensieren, dafs man die auf gewisse Zentren des Marks erregend einwirkende NH_2-Gruppe in das Chloralmolekül einfügte. Man stellte her: 1. das *Chloralammonium*, $CCl_3OH.H.NH_2$ (aus Chloral und NH_3), 2. das *Chloralurethan*, $CCl_3OH.H.NHC_2H_5CO_2$ (aus Chloral und Äthylurethan), und 3. das *Chloralamid* (Chloralformamid), $CCl_3OH.H.CHONH_2$. Letzteres beansprucht das meiste Interesse, da allseitig das Urteil darüber ein günstiges ist. Vf. hat gefunden, dafs sich die Blutdruckerniedrigung durch Chloralamid allmählicher als durch Chloralhydrat entwickelt, und empfiehlt, auch mit der Gabe von Chloralamid bei Herzkranken etwas vorsichtig zu sein. (TMon. 1889. Okt.; PZtg. **34**. 660. 30/10.) PROSKAUER.

J. Holfert, *Jambul.* Vf. beschreibt die mikroskopische Struktur des Jambuls und teilt die Bestandteile der Samen nach ELBORNE mit: Spuren ätherischen Öles; 0,37% Chlorophyll und Fett; 0,3% in A. und Ä. lösliches Harz; 1,65% Gallussäure; 1,25% Albumin; 2,7% in W. lösliche Extraktstoffe. Für die Wirkung bei Diabetes giebt diese Analyse keine Anhaltspunkte; die Jambulsamen sollen die Umwandlung von Stärke in Zucker verhindern können. (PCH. **30**. 659—61. 7/11.) PROSKAUER.

Balcam. Die Firma HARTMANN in Köln bringt unter diesem Namen ein Präparat in den Handel, welches als Reinigungs- und Färbemittel dienen soll. Nach der Patentschrift (DRP. 36 043) besteht dasselbe aus 1—2 Gewtln. W., ¼ Quillaya-

rinde, 1 Seife, $^1/_4$ Hämatëin. Diese Mischung bildet das Vehikel zur Aufnahme von natürlichen und künstlichen Farbstoffen und Chemikalien als Beizen. Es entstehen dann Balcamblau, Balcamrot etc., welche verblafste oder befleckte Stoffe reinigen oder die ursprüngliche Farbe derselben herstellen sollen. Die Balcampräparate erscheinen als Täfelchen im Handel, sind von Bittermandelölgeruch, in W. l., die Lsg. schäumen. Es scheint fraglich, ob damit alle Gewebe, z. B. auch die aus pflanzlichen u. tierischen Fasern gemischten, gefärbt werden können. (PCH. **30**. 669. 7/11.) PROSKE.

Thomas R. Fraser, *Die Chemie von Strophantus hispidus.* Die Samen enthielten: 6,7% W., 31,81% Petroleumätherextrakt, 0,845% Ätherextrakt (Harz, Chlorophyll etc.), 8,94% Alkoholextrakt, 7,35% Gummi (W.-Extrakt), 1,95% Albumin (W.-Extr.), 3,514% Asche, 38,891% unbestimmbare Stoffe.

Die ätherischen Extrakte bestehen aus einem fetten Öle, Farbstoffen und Harz, das alkoholische Extrakt enthält einen bitter schmeckenden Körper, der in Chlf. und PAe. unl. ist und in wss. Lsg. sauer reagiert. Letzteres Extrakt enthielt 63,3% Strophantin (unrein), 16,27% Gummi und 14,54% Harz. Beim Ausziehen der Samen geht nicht alles Strophantin auf einmal in den A., so enthielt z. B. die erste Auskochung 68,16, die zweite 27,44 und die dritte 25,67% des Rohstrophantins neben verschiedenen Mengen Harz und Gummi? Verfasser untersuchte auch noch die Schalen, Kotyledonen und Embryos der Samen auf ihren Gehalt an Äther und Alkoholextrakt. Die Schalen ergaben 5,13%, die Kotyledonen und Embryos 5,65% Rohstrophantin, durch Alkohol extrahiert. Vf. hat auf das alkoholische und wss. Extrakt eine Anzahl der gebräuchlichen Reagenzien einwirken lassen und ein Glykosid darin nachgewiesen. Das reine Strophantin schm. bei 343° (F. 172,8° C.) l. sich in 55 Tln. absol. A_1 (D. 0,796), in 300 Tln. Aceton und in 100 Tln. Amylalkohol (0,820), ist unl. in Chlf., in absol. und gewöhnlichen Ä., in PAe. und in CS_2. Glycerin löst es leicht auf. Die Zus. des Strophantins ist $C_{16}H_{26}O_6$. Konz. H_2SO_4 färbt die trockene Base grün, dann gelbgrün und schliefslich braun, beim Erhitzen auf 43—45° C. tritt am Rande eine blauviolette Färbung auf. 10%ige H_2SO_4 bei 45° erzeugt ebenfalls ähnliche Färbungen. Konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ erzeugen in der Kälte grüne, bei 45° blauviolette, Fe_2Cl_6 u. konz. H_2SO_4 blafsrote Färbungen; Phosphormolybdänsäure färbt sich anfangs grün, dann blau. Ähnlich verhält sich Strophantin in ein- oder zweiproz. wss. Lsg., FEHLING'sche Lsg. wird reduziert, $AgNO_3$ wird schwarzbraun, Tannin erzeugt einen im Überschusse l. Nd. Säuren spalten aus Strophantin Strophantidin ab, daneben entsteht eine braune amorphe Substanz. Der wss. Extrakt enthält die Kombisäure. (PTr. Nr. 1009. 328—35. 26/10. [11/9.*] Newcastle upon Tyne.) PROSKAUER.

Ludwig Reuter, *Zur Kenntnis der Senegawurzeln.* Weitere Unterss. über die früher (**89**. I. 736) als wahrscheinlich von Polygala Boykinii abstammend bezeichnete falsche Senegawurzel ergaben, dafs einerseits bei der weiten Entfernung der Florengebiete der echten Senega (Nordkarolina) und der Polygala Boykinii (Georgia) eine zufällige Vermischung ihrer Wurzeln nicht denkbar ist, und andererseits sich überhaupt das Sammeln der letzteren wegen des zerstreuten Vorkommens nicht lohnt. Nach JOHN M. MAISCH stammt die falsche Senegawurzel von Polygala alba, welche Wurzel nach Vf. nur Spuren von Salicylsäuremethylester, ferner 1,067% Senegin (auf Trockensubstanz bezogen), 0,2% in PAe. l. fettes Öl und 0,85% in Ä. l. Harz enthält. Die seneginfreie (Senegin als Seneginbaryt nach CHRISTOPHSON gefällt) schwefelsaure Fl. zeigt u. a. nach Zusatz von Natriumcarbonat stark grüne Fluoreszenz, und ist der fluoreszierende Körper unl. in PAe., Ä. und Chlf. — Eine von Vf. untersuchte japanesische Senegawurzel hat hinsichtlich des äufseren Habitus weder mit der echten, noch der falschen Senega etwas gemein. Sie riecht ungefähr wie Patchouli, enthält keinen Salicylsäureester, ist biegsam, geringelt, gelblich braun, zuweilen wurmförmig gekrümmt. Sie enthält 0,657% Senegin, 8,8% fettes, in PAe.

l. Öl und 0,8 % in Ä. l. Harz. Natriumcarbonat bringt in der schwefelsauren, seneginfreien Fl. keine Fluoreszens hervor. Ob der in alkoh. Lsg. fluoreszierende Körper der falschen Senega ein besonderer, der letzteren eigentümlicher Körper oder nur ein Zersetzungsprod. ist, soll eine weitere Unters. aufklären. Dieser Abhandlung sind Zeichnungen der falschen Senega von Polygala alba und der japanischen von Polygala tenuifolia (?) beigefügt. (Ar. **227**. 927—31. 31/10. Heidelb. WACHTER.

Agrikulturchemie.

A. Petermann, *Chemie und Physiologie der Zuckerrübe.* Die Verss., über welche Vf. berichtet, erstrecken sich über 11 Jahre und wurden in gemauerten und in das umgebende Feld eingesenkten Kästen ausgeführt, von denen jeder 1 cm Erde faßte. Die sehr zweckmäßig eingerichteten Kästen, deren im Original auch durch Abbildung erläuterte Beschreibung wir hier übergehen müssen, waren durch ihre Ummauerung vollständig von dem umgebenden Boden isoliert und im übrigen gegen alle meteorologischen Faktoren gleichgestellt. Jeder Kasten erhielt den seiner Oberfläche von 1 qm entsprechenden Regen und entließ dessen Überschuß in die Tiefe, wo derselbe aufgefangen und nötigenfalls zur Analyse verwandt werden konnte. Als Aussaat erhielt jeder Kasten eine Anzahl Samen der Varietät „weiße Schlesische. Reproduktion Vilmorin", möglichst von gleicher Größe. Im Frühjahre wurde zum Ersatz der durch die vorhergehende Ernte entzogenen Nährstoffe geschritten, wobei Chilesalpeter, Chlorkalium und Superphosphat zur Verwendung kamen, und zwar jedesmal 1,6 g Stickstoff, 3,9 g Kali und 0,8 g Phosphorsäure für 1000 g Wurzel der vorhergehenden Ernte. Die Düngemittel wurden in 15 cm Tiefe untergebracht. Diese vollständige Düngung erhielt indes nur ein Kasten, ein zweiter erhielt nur Stickstoff, ein dritter nur Mineralstoffe, und ein vierter blieb ohne jeden Ersatz.

Die Anwendung chemischer Düngemittel, welche aus den genannten Stoffen bestehen und in einer Menge, durch welche nur Ersatz für den Verlust des Bodens durch die vorhergehende Ernte geleistet wird, kann je nach dem Feuchtigkeitsgehalte des Bodens die Keimung um 0—3 Tage verzögern. Diese Erscheinung hängt von zweierlei ab. Einmal wirken freie Phosphorsäure und Alkalisalze antiseptisch auf die Fermente, welche die Keimung hervorrufen, und dann wirken hygroskopische Dungstoffe wasserentziehend und entziehen einen Teil der Feuchtigkeit, welche das Korn zum Beginne der Keimung nötig hat. Die morphologische Entwickelung der Rübe wird unter dem Einflusse der Nährstoffe verändert. Eine N-hungernde Pflanze verlängert ihre Wurzel auf der Suche nach diesem wichtigen Nährstoffe im Boden, während sie ihren normalen Habitus bei reichlicher N-Zufuhr beibehält. Die Anwendung von N ruft namentlich eine reichliche Entwickelung des Blätterapparates hervor. Das Verhältnis zwischen ober- und unterirdischen Teilen der Rübe ist ein Varietätscharakter, der sich durch Erblichkeit überträgt. Für die bei diesen Verss. angewandte „weiße Schlesische" war er im Mittel 1 : 0,416. Das Verhältnis ändert sich indes etwas je nach den Ernährungs- und meteorologischen Bedingungen. Die Reife der Rübe, die sich durch Schwinden des Chlorophylls in den äußeren Blättern anzeigt, wird durch Anwendung von N in der Form von Salpetersäure verzögert. Trotz der elf aufeinanderfolgenden Ernten in demselben Boden konnte niemals das Auftreten von Nematoden beobachtet werden, selbst nicht in dem Falle, wo jeder Nährstoffersatz ausblieb.

Die Menge des W., welches durch 1 cm Erde hindurchging, war abhängig von der Regenhöhe und von der Stärke der Vegetation. Das Drainwasser der Kästen, welche mit Chilesalpeter gedüngt worden waren, war reicher an N, als das derjenigen, welche nur mit Mineralstoffen gedüngt waren. Da aber die absolute Menge W., welche

die ersteren abgaben, geringer war, als die der anderen, so ist der Totalverlust an N in den Stickstoffkästen geringer, als in den Kästen ohne N, trotz des relativ höheren N-Gehaltes in den Drainwässern der ersteren. In dem sandigthonigen Boden der Versuchskästen hatte der regelmäfsige Ersatz der Mineralstoffe allein, des Stickstoffs allein und der Mineralstoffe mit Stickstoff zusammen die Produktion von organischer Substanz um 27, 50 und 93% im Mittel erhöht im Vergleiche mit der Produktion ohne jeden Ersatz. Die Rübe braucht also als Dünger gleichzeitig N und Mineralstoffe, um auf einer gegebenen Fläche das Maximum von organischer Substanz und von Zucker zu erzeugen. Weder die natürlichen N-Quellen, noch die natürlichen Mineralstoffquellen (durch Verwitterung im Boden) waren ausreichend, um hinreichenden Ersatz zu schaffen.

Die grofsen Schwankungen, welche das Gewicht der produzierten organischen Substanz in verschiedenen Jahren erfährt, kann in demselben Kasten nur durch meteorologische Faktoren bedingt sein. Bei den Verss. des Vf. zeigte sich dieses produzierte Gewicht mehr abhängig von der Regenhöhe, als von den Wärmegraden, sobald überhaupt das zur normalen Entwickelung notwendige Wärmeminimum gegeben war. Sind alle Bedingungen gleich, und das besagte Minimum vorhanden, so steht der in der Ernte erhaltene Zucker in direktem Verhältnisse zur Intensität der Beleuchtung, welche während der ganzen Vegetationsdauer vorhanden war. Die prozentische Zus. der Asche unterliegt gewissen Schwankungen, welche indes ohne Einfluſs sind. Das Verhältnis zwischen Phosphorsäure, Kalk und Magnesia ist in ein und demselben Jahre in den Rüben des nicht gedüngten Kastens dasselbe, wie in den Rüben der gedüngten Kästen. Es folgt daraus, daſs die Pflanze für ein gegebenes Gewicht produzierter organischer Substanz diese Stoffe in festem Verhältnis absorbiert, einerlei wie groſs die absolute Menge derselben ist, welche zur Verfügung steht. Die besagten Stoffe sind solche, deren Verbb. (Phosphate und Carbonate) ein schwaches Diffusionsvermögen besitzen, während andere Stoffe (Cl, K, Na), welche leicht durch die Membranen hindurchgehen, sich unter dem Einflusse der betreffenden Dungstoffe erhöhen können. Die Menge des W. in der Rübe ist von der Varietät abhängig. Meteorologische Bedingungen, Entfernung der Pflanzen voneinander, bewirken gewisse Schwankungen, sind aber alle Bedingungen gleich, so ist die Ernährung ohne wahrnehmbaren Einfluſs auf den Wasserreichtum. Für eine gegebene Varietät ist die Summe W + Zucker ziemlich fest. Der Gehalt an Proteïn und Extraktivstoffen, Fett etc. in der Rübe schwankt in einzelnen Jahren in ziemlich weiten Grenzen. Von dem Gesamt-N der Rübe ist im Momente der Reife nur 58% als Albumin, 42% als Amid etc. vorhanden. Die Anwendung des Chilesalpeters hat eine leichte prozentische Verminderung der Zuckerproduktion hervorgebracht, doch wird diese durch die Vermehrung der organischen Substanz überhaupt mehr als ausgeglichen. Der Gehalt der Rübe an Cellulose ist wenig variabel, äufsere Verhältnisse haben also mehr Einfluſs auf die Ausbildung des Zellinhalts, als auf die Ausbildung der Zellwand. (Gbl. Nr. 45. 1—42. 7/11.) SACHSSE.

A. Petermann, *Assimilierbarkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke.* Die braune Kreide von Ciply ist arm an Phosphorsäure und reich an Calciumcarbonat. Es ist wahrscheinlich, daſs man durch Calcination derselben bei hoher Temperatur ein Calciumphosphat, $4CaO.P_2O_5$, ähnlich dem der Thomasschlacke, erhalten kann, welches nach dem Vf. eine Verb. von Ca-Orthophosphat mit CaO ist. Verss. haben nun gezeigt, daſs diese Calcination ökonomisch durchführbar ist, und daſs das bis zur völligen Entwickelung der CO_2 calcinierte Phosphat eine zusammengesinterte, stark alk. reagierende M. ist, welche u. Mikr. krystallinische Textur zeigt und nach einigen Tagen an der Luft zu einem sehr feinen Pulver zerfällt. Die Löslichkeit der Phosphorsäure in citronensaurem Ammoniak ist bedeutend erhöht, denn während die rohe Kreide an dieses Reagens nur Spuren von Phosphorsäure abgiebt, gab die cal-

cinierte Kreide ebensoviel wie eine gute Thomasschlacke ab, nämlich 2,5—3,0 %. (Gbl. Nr. 45. 43. 7/11.) SACHSSE.

A. Petermann, *Analyse von Futtermitteln.* Vf. giebt tabellarisch die Zus. von zehn Sorten Heu erstlich in bezug auf die näheren Bestandteile, dann in bezug auf die Reinasche, zweitens macht Vf. die gleichen Mitteilungen über mehrere Sorten Lupinenheu, drittens über die Zus. einer Diffusionspülpe, welche in der Zuckerfabrik von Embresin nach dem Verfahren von BUTTNER und MEYER getrocknet worden war. Diese Konstruktöre haben den grofsen Preis der Gesellschaft deutscher Zuckerfabrikanten für das beste, schnellste und ökonomischste Trockenverfahren von Rübenpülpen erhalten, wodurch ein transportables und haltbares Prod. entsteht. Die untersuchte Probe war so trocken wie gutes Heu und zeigte nach längerer Aufbewahrung keine Spur von Zers. Zum Vergleich fügt Vf. seiner Angabe über die nach BUTTNER und MEYER (I) getrocknete Pülpe nach zwei Analysen (II und III) über frische Diffusionspülpen bei:

	W.	Fett	N-haltige	N-freie	Cellulose	Asche	Summe
I	12,85	0,64	7,34	56,61	16,73	5,83	100
II	90,02	0,07	0,93	6,27	1,96	0,75	100
III	89,65	0,09	0,89	6,78	1,94	0,65	100

Endlich giebt Vf. noch einige Zahlen über die Zus. verschiedener Futterstoffe, nämlich von Rutabaga (a. d. Schwed. Rotebagger, Brassica napus rapifera), Anthyllis-vulneraria-Heu und von Kleie. (Gbl. Nr. 14. 44—47. 7/11.) SACHSSE.

W. Krause, *Die Erzeugung von Muskelfleisch.* Nach einer Übersicht über die Struktur und Anatomie der Muskelfasern wirft Vf. die Frage auf, was geschehen mufs, wenn der Tierzüchter das Muskelfleisch dem Gewichte nach vermehren will. Es müssen hierbei die Muskelfasern entweder an Zahl oder aber an Dicke zunehmen, da ihre Länge durch diejenige der Knochen und die Körpergröfse überhaupt gegeben ist. An Dicke nehmen die Muskeln zu durch den Gebrauch, durch die Übung, wie beim Turnen, wozu allerdings auch der vermehrte Blutgehalt beitragen dürfte. Aber jedermann weifs, dafs vermehrte Körperanstrengung das Muskelfleisch zugleich fester und zäher macht, wonach also dieser Weg für die Praxis nicht beschreitbar ist. Die Aufgabe würde demnach offenbar sein, bei einem gegebenen Haustiere die Anzahl der Muskelfasern zu vergröfsern. Die Muskelfasern vermehren sich nur durch Längsspaltung, und diese Vermehrung findet wenigstens beim Säugetiere nur in der Jugend statt. Alles mufs daher geschehen, ehe das Tier ausgewachsen ist, denn nachher bringt es keinen Nutzen mehr. Man müfste daher junge Tiere zu fortgesetzten Muskelanstrengungen in freier Luft veranlassen und sie dabei reichlich mit N-haltigen Nahrungsmitteln füttern. Junge Ferkel und Bergrassen des Rindviehs können als Beispiel dienen. Um die Theorie in Praxis umzusetzen, müfste zunächst das Lebensalter bestimmt werden, wann die Steigungs- oder Kletterexperimente (in etwas hügeligem Terrain oder mit Hilfe trockener Gräben) mit den jugendlichen Haustieren zu unterbrechen wären, um bei den nachfolgenden Mästungen die besten Resultate zu ergeben. (JLw. **37**. 237—43. 6/11.) SACHSSE.

Franz Lehmann, *Versuche über die Bedeutung der Cellulose als Nährstoff.* Für die Weiterentwickelung der Tierernährungslehre ist zuerst ein Hindernis zu beseitigen, welches in der Frage nach dem Nährwerte der Rohfaser neu entstanden ist. Nachdem HENNEBERG und STOHMANN die Verdaulichkeit der Rohfaser im Darmtraktus des Wiederkäuers nachgewiesen, hat sich seit einigen Jahren eine Bewegung entwickelt, welche, von den Arbeiten TAPPEINER's ausgehend, geneigt ist, den Nutzwert der Cellulose niedriger anzuschlagen, als bisher angenommen, ihr überhaupt, wenn sie nicht ganz aus der Reihe der Nährstoffe zu streichen, einen eigenen Platz aufserhalb des Kreises der übrigen Kohlehydrate anzuweisen. Nach den Unterss. TAPPEINER's und seiner Vorgänger tritt bei der Verdauung der Rohfaser eine Methangärung

ein, so dafs nicht viel mehr als die Hälfte der zers. Cellulose sich an den Ernährungsvorgängen des Organismus beteiligen kann. Ist nun wirklich die Gesamtmenge des Sumpfgases für den Organismus verloren, so wird der Nährwert der Cellulose, wie HENNEBERG und STOHMANN folgern, allerdings nicht so hoch sein, wie bisher angenommen, sondern es ist derselbe um den Betrag des Wärmewertes des Sumpfgases zu verringern, die Gröfse desselben ist den Genannten zufolge 15% des Gesamtwertes. TAPPEINER hat darauf hin eine neue Reihe quantitativ ausgeführter Gärversuche veröffentlicht, wobei sich ergab, dafs die Cellulose bei ihrer Lsg. rund 17% an Spannkraft verliert. Es wären demnach 100 Tle. Cellulose mit 83 Tln. Stärke äquivalent. Indes würde der Nutzwert der Cellulose zu niedrig angeschlagen, wenn an der Methanbildung auch die übrigen Nährstoffe beteiligt wären. Es fragt sich, ob TAPPEINER überzeugend dargethan hat, dafs im Darmkanale der Wiederkäuer das Sumpfgas allein durch Zers. der Cellulose und nicht auch durch Gärungen von Eiweifs, Kohlehydraten etc. entsteht. In dieser Beziehung glaubt Vf. aussprechen zu können, dafs TAPPEINER keinenfalls die Nichtbeteiligung der stickstofffreien Extraktstoffe an der Sumpfgasbildung überzeugend dargethan hat, und daraus folgt weiter, dafs der von HENNEBERG und STOHMANN berechnete Verlust von 15%, oder nach den neueren Verss. von 17% an Spannkraft, welchen die Cellulose bei ihrer Lsg. erleiden soll, eher zu hoch als zu niedrig gegriffen ist, und dafs die Möglichkeit einer gleichmäfsigen Beteiligung aller Kohlehydrate an der Methanbildung nicht ausgeschlossen ist. Da auch die Tierverss. von v. KNIERIEM, WEISKE und v. WOLFF die Frage nach dem Nährwerte der Cellulose noch nicht gelöst haben, so hat die Versuchsstation Göttingen unter HENNEBERG's Leitung eine Reihe von Verss. angestellt, welche die Lsg. der Fragen bezwecken: 1. nach dem Einflusse der verdauten Rohfaser auf den Eiweifsumsatz im Tierkörper, 2. nach dem Nährwerte derselben überhaupt.

Zur Lösung der ersten Frage wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, von welchen die eine künstlich dargestellte Rohfaser mit Stärke, die zweite die Rohfaser und die stickstofffreien Extraktstoffe des Haferstrohes mit dem Zucker in ihrer eiweifssparenden Wirkung vergleicht. Die zweite Frage wurde vorläufig durch Mastversuche in Angriff genommen. Zu den Verss. wurden Hammel benutzt, an welchen seit einigen Jahren alle Ausnutzungsversuche angestellt waren. Eine Zusammenstellung der Verss. beantwortet nun die oben aufgeworfene erste Frage. In dem ersten Vers. ist gefunden worden, dafs bei einem Konsum von 99,86 g Proteïn, 3,80 g Fett, 51,98 g Rohfaser und 301,46 g N-freien Extraktstoffen pro Tag 1,251 g N als Körpereiweifs angesetzt worden sind, bei dem zweiten Vers. wurde dagegen 95,41 g Proteïn, 5,27 g Fett, 154,90 g Rohfaser und 287,29 g N-freie Extraktstoffe aufgenommen und 1,864 g N im Körper zurückbehalten. Es folgt daraus, sofern die Mehrersparnis von 0,613 g nicht einer anderen Versuchsbedingung zugeschrieben werden mufs, dafs der verdauten Rohfaser eiweifssparende Wirk. zukommt. Hiernach ist, soweit ein einzelner Stoffwechselversuch überhaupt beweiskräftig ist, an der eiweifssparenden Wirk. der Rohfaser nicht zu zweifeln. (JLw. **37**. 251—79. 6/11.) SACHSSE.

Franz Lehmann und **J. H. Vogel**, *Über den Einfluſs der Cellulose auf den Eiweifsumsatz beim Wiederkäuer.* Nachdem durch den ersten Versuch (s. o.) mit einiger Sicherheit festgestellt war, dafs ein nach dem Weender-Verfahren dargestelltes Strohrohfaserpräparat eiweifssparende Wirk. besitzt, blieben noch die Fragen offen, ob sich Rohfaser in Rauhfutterstoffen in gleicher Weise verhält, und wieviel Gewichtsteile von verdauter Rohfaser mit der Gewichtseinheit leicht löslicher Kohlehydrate in ihrer eiweifssparenden Wirk. gleichwertig seien. Es wurden darum dieselben beiden Hammel, welche zu dem ersten Vers. gedient hatten, einmal mit einem mäfsig voluminösen Futter versehen, welches geeignet war, sie auf ihrem Fleisch- und Fettbestande zu erhalten, das anderemal unter Zulage von Haferstroh und Rohrzucker ernährt. Aus den Verss. läfst sich nun berechnen, wieviel N bei einem Er-

haltungsfutter, das eine gewisse Menge Eiweifs, Fett und Kohlehydrate enthält, am Körper als Fleisch angesetzt worden ist. Bleiben nun Eiweifs nnd Fett bei den folgenden Verss. ebenso wie alle übrigen begleitenden Umstände dieselben, und werden allein die Menge der Rohfaser einerseits, der N-freien Extraktstoffe andererseits erhöht, so wird das Eiweifs, was mehr als in den Normalperioden am Körper angesetzt ist, als eine Wirkung der zugelegten Kohlehydrate aufzufassen sein. Man steht dann vor folgender Alteration: Trifft das Resultat WEISKE's, wonach der Rohfaser keine eiweifsersparende Wirk. zukommt, das Richtige, so wäre der in allen Versuchsgruppen nachgewiesene Eiweifsmehransatz allein den N-freien Extraktstoffen zuzuschreiben. Unter dieser Voraussetzung wäre aber von den N-freien Extraktstoffen des Haferstrohes in einem Vers. reichlich doppelt, in einem dreimal und in einem neunmal mehr Eiweifs gespart worden, als von den wesentlich aus Rohrzucker bestehenden Kohlehydraten der Parallelversuche. Man steht damit vor der Wahl, entweder jenen Extraktstoffen eine entsprechend hohe, eiweifssparende Eigenschaft zuzuschreiben oder den geleugneten Einfluſs der Rohfaser auf den N-Ansatz wieder anzuerkennen. Da die erste Annahme sich zur Zeit durch nichts rechtfertigen läfst, bleibt nur die zweite übrig, dafs die verdaute Rohfaser des Haferstrohes eine eiweifssparende Wirkung besitzt. Ist somit dieser Einfluſs nach seiner qualitativen Seite als bewiesen anzusehen, so steht es freilich anders mit den quantitativen Verhältnissen. Die schlechte Futteraufnahme der Tiere und die dadurch entstandenen langen Zwischenräume liefsen einen einwandsfreien ziffernmäfsigen Ausdruck der Vergleiche von Rohfaser und Zucker in ihrer Wirkung auf den Eiweifsansatz nicht zu. Relativ sicher scheint das Resultat nur zu sein, wenn man aus allen angestellten Verss. die eiweifssparende Wirk. von Zucker einerseits und von Rohfaser andererseits berechnet. Bei Zulage von Zucker haben 263,1 g Kohlehydrate 6,846 g N oder 100 g 2,602 g N, bei Zulage von Haferstroh 206,38 g Kohlehydrate 4,430 g N erspart. Nimmt man an, dafs den 57,52 g N-freien Extraktstoffen des Haferstrohes die Wirk. des Rohrzuckers zukommt, so bleibt für die 148,46 g Rohfaser 4,43 g — 1,497 g N = 2,933, oder 100 Tle. Rohrzucker ersparen 1,79 g N. Das heifst: die eiweifssparende Wirk. des Rohrzuckers verhält sich zu derjenigen der Rohfaser des Haferstrohes wie 100 : 75,7. Selbstverständlich kann dieser Ausdruck noch nicht als sicher hingestellt werden. (JLw. **37**. 281—82. 6/11.) SACHSSE.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Notizen von der Pariser Weltausstellung. Schwefelsäure, Sulfat, Leblanc-Soda.* Die Compagnie d'exploitation des minerais der Rio Tinto verarbeitet den Riotintopyrit mit 49% Schwefel, 3% Kupfer und 35 g Silber in 1 t, auf H_2SO_4 und nach dem HARGREAVES'schen Verfahren direkt auf Sulfat. Die Röstrückstände werden durch chlorierende Röstung und nasse Behandlung verarbeitet; das Silber wird nach dem CLAUDET'schen Verfahren als Jodsilber gewonnen. Die Etablissements Maletra haben für die Fabrikation von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) des Vf.'s Gefrierverfahren eingeführt. Die Soc. an. des Usines des Produits chimiques d'Hautmont hat zahlreiche neuere Verfahren, wie das der Schwefelregeneration nach MOND, das WELDON- und HARGREAVES-Verfahren und andere zuerst in Frankreich eingeführt, auch Verss. mit dem 1885 patentierten Verfahren von KAYSER, WILLIAMS u. YOUNG gemacht. Nach letzterem wird das Sulfat bei beginnender Rotglut mit einem durch teilweise Verbrennung von Generatorgas erhaltenen Gemenge von CO_2 und CO behandelt, wobei nach der Rk.: $Na_2SO_4 + CO + CO_2 = Na_2CO_3 + SO_2 + CO_2$, Natriumcarbonat und SO_2 entsteht; die letztere konnte bisher noch nicht verwendet werden, was auch nach des Vf.'s Ansicht, da sie im theoretischen Maximum nur 10,5% eines aufserdem Stickstoff und CO_2 enthaltenden Gasgemenges ausmacht,

aufserordentlich schwierig sein dürfte. Dieses Entweichen des Schwefels erscheint dem Vf. als ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens, welches deswegen auch keine Zukunft habe. Weitere Schwierigkeiten bestehen darin, dafs die Sulfatkuchen im Ofen nach und nach zu Staub zerfallen und dadurch den Durchgang der Gase verhindern, und dafs es sehr schwierig ist, die richtige Temperatur inne zu halten; die Rk. beginnt bei 550°, bei 650° sintert die M. aber schon so, dafs dann die Gase nicht mehr durchstreichen können. Die besten Resultate erhält man mit einer Umwandlungszeit von 10—12 Tagen, wobei natürlich der Kohlenverbrauch sehr grofs ist; das erhaltene Prod. enthält 1,70% Na_2SO_4, 0,20% Na_2S, 96,20% Na_2CO_3, 0,10% NaCl und 1,80% Unlösliches. Die Société des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey produziert für 1 cbm Kammerraum täglich 4—4,5 kg. wirkliche H_2SO_4 mit einem Aufwand von 1 Teil Natronsalpeter auf 100 Teile H_2SO_4. Für die Schwefelregeneration hat die Fabrik das Verfahren von Chauce (**88**. 695) eingeführt. — Auf das vom Vf. gebrachte statistische Material für die einzelnen Fabriken sei hier nur verwiesen. (ZAng. 1889. 601—3.) Bodl.

G. Lunge, *Über die Verteilung der Flüssigkeit im Gay-Lussac-, Glover-, Salzsäuretürme etc.* An Stelle der oft versagenden Segner'schen Reaktionsräder empfiehlt Vf. zur Verteilung von Fl. eine andere Vorrichtung. Dieselbe besteht in einem mit Hahn versehenen Zuflufsrohr, aus welchem die Fl. in ein gröfseres, rundes oder oblonges Gefäfs fliefst, das mit einer Anzahl von Überläufen versehen ist und stets übervoll gehalten wird. Jeder Überlauf kommuniziert mit einem besonderen Röhre entweder durch eine Abteilung in einem dritten Gefäfs oder durch eine kleine offene Rinne. Wenn darauf gehalten wird, dafs alle Überläufe im Niveau stehen, ist die Verteilung eine gleichmäfsige. — Zur Kontrolle des Zuflusses dient ein zwischen das Hauptrohr u. das Verteilungsgefäfs eingeschalteter Kasten mit mehreren in verschiedener Höhe befindlichen Abflufsröhren. Je nach der Stärke des Zuflusses wird die Fl. im Kasten mehr oder minder hoch sich sammeln u. entweder nur durch das tiefste oder durch mehrere Abflufsröhren in das Verteilungsgefäfs fliefsen. (ZAng. **89**. 603—5.) Bodl.

E. List, *Über Schaumweine.* Den Anfang bildet eine geschichtliche Darlegung der Schaumweinbereitung. Die beliebteste Traubensorte zur Champagnerbereitung ist der „blaue Burgunder" und der „Risling" wegen seines feinen Aromas. Die Darst. geschieht entweder, indem man den Wein mit Zucker in Flaschen vergären läfst, wobei es hauptsächlich darauf ankommt, dafs die zugesetzte Menge Zucker im richtigen Verhältnis zum Weine steht, dafs durch die erzeugte CO_2 nur 5—6 Atmosphären hervorgebracht werden, oder nach dem neuen Verfahren von A. Reihlen (Stuttgart). Nach letzterem läfst man den Wein in luftdicht verschlossenen Fässern vergären und füllt aus den Gärfässern alsdann direkt ohne CO_2-Verlust in Flaschen ab. Die Gärung, welche Reihlen durch Traubenhäute oder auch nur durch Baumwollfasern, Hanf, Leinen hervorruft, soll durch die Saccharomyces ellipsoides bewirkt werden; merkwürdig nur bleibt es, wie Reihlen durch Gärung einen 20% A. enthaltenden Wein erzeugen kann, da bekanntlich so starke alkoh. Lsgg. auf die Hefe giftig wirken. Schaumweine, welche nur durch Einpressen von CO_2 in süfse Weine hergestellt werden ohne Lagerung, verdienen nicht diese Bezeichnung, sondern man soll sie als „schäumende Weine" bezeichnen. — Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile eines Schaumweines hat für die Beurteilung des letzteren wenig Wert; über diesen entscheiden allein unsere Sinne und das leichte Vertragenwerden von Kranken. Die besten französischen Schaumweine enthalten viel weniger CO_2, als die billigsten deutschen Marken. Jedenfalls ist es aber geboten, bei einer Unters. auf Salicylsäure, Saccharin und Oxalsäure zu achten. (VIII. VBayr. 1889. Würzburg; PZtg. **34**. 653. 26/10.) Proskauer.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1889 Band II. No. 26. 28. Dezember.

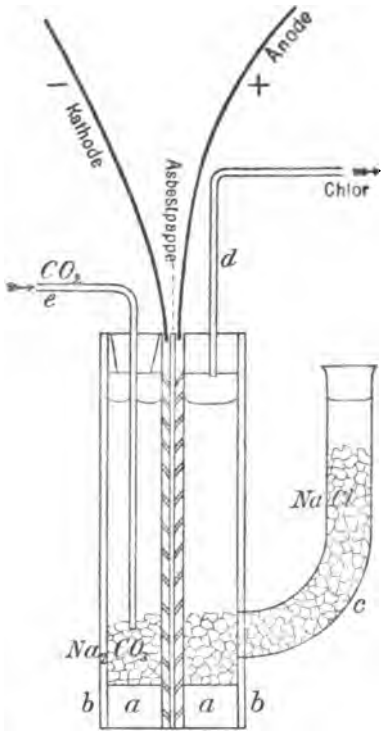
Anorganische Chemie.

G. Tammann, *Bemerkungen über das Wasserstoffsuperoxyd.* Wasserstoffsuperoxyd ist in saurer Lsg. bei weitem stabiler als in neutraler oder alkalischer, und es lag nahe, zu vermuten, daſs hier die Alkalien katalytisch wirken, woraus sich dann eine Messung ihrer Affinitätsgröſsen ergeben würde. Die Verss. des Vf.'s zeigten aber, daſs dies nicht der Fall ist, daſs vielmehr bei Ggw. von Alkalien erstens die besondere Beschaffenheit der mit der Lsg. in Berührung befindlichen Glaswand und zweitens Spuren gelöster Metalloxyde (vorzüglich Eisenoxyd) die Katalyse bewirken. Unterss. der relativen Gefrierpunktserniedrigung von Lsgg. des Wasserstoffsuperoxyds lieſsen ein starkes Ansteigen derselben erkennen; extrapoliert man für sehr groſse Verdünnungen, so ergiebt sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu 8,79, eine Zahl, die halb so groſs ist, als die normale (18,5). Hiernach wäre also die Formel des Wasserstoffsuperoxyds zu verdoppeln und sein Molekulargewicht H_4O_4 zu setzen. Dasselbe ist kein Elektrolyt, denn eine 1%ige Lsg. des H_4O_4 leitet nicht besser als gewöhnliches destilliertes W. (ZP. **4**. 441—43. 25/9. Dorpat.) NERNST.

A. J. Rogers, *Experimentaluntersuchungen über die Reduktion der schwer reduzierbaren Metalle.* Da die Verbindungswärme von 1 kg Natrium mit Chlor zur Bildung von NaCl 4247 Wärmeeinheiten die von 1 kg Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO_2 8000 Wärmeeinheiten beträgt, müſste die Verbrennung von 1 kg Kohle ausreichen, fast zwei Pfund Natrium darzustellen, wenn die Ausnützung der Verbrennungswärme der Kohle ohne Verluste vor sich ginge. Die relativ geringsten Verluste finden bei Umwandlung der Verbrennungswärme der Kohle in Dampfkraft u. der letzteren in elektrische Energie statt. Eine mechanische Pferdekraft müſste 8 Pfund (engl.) Natrium in 24 Stunden darstellen können oder, da eine mechanische Pferdekraft nur 0,8—0,9 elektrische Pferdekraft liefert, 6—7 Pfund, wenn die gesamte Energie des Stromes nur auf Zersetzung der Verb. NaCl verwandt würde u. nicht der Leitungswiderstand des geschmolzenen NaCl zu überwinden wäre. Verss., bei denen geschmolzenes Kochsalz durch einen galvanischen Strom zersetzt wurde, und die immer abgebrochen wurden, wenn metallisches Natrium dampfförmig zu entweichen begann, ergaben, daſs 50—70% der theoretischen Menge Natrium durch den Strom freigemacht wurden, u. daſs eine elektrische Pferdekraft in 24 Stunden bei geeigneten Apparaten 5—6 Pfund Natrium liefern würde. Die Einführung dieses billigen Weges der Gewinnung von Natrium scheitert aber an praktischen Schwierigkeiten, so namentlich daran, daſs das Natrium nicht verdampft werden kann, ohne daſs bedeutende Mengen Kochsalz mit übergehen. Vf. hat ferner Versuche über die direkte Elektrolyse von Aluminiumverbb. gemacht, über die in einer weiteren Mitteilung berichtet werden wird. (ChN. **60**. 228—30.) BODLÄNDER.

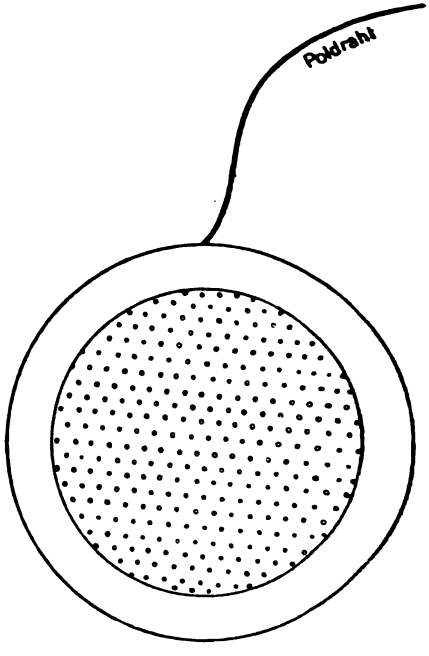
Walther Hempel, *Über die direkte Gewinnung von krystallisierter Soda und Chlor aus Kochsalz mittels des elektrischen Stromes.* Hierzu ist der in Fig. 85 *a* u. *b* abgebildete Apparat geeignet. Die Kathode, durch welche der Strom eintritt, besteht aus einer kreisförmigen, durchlochten Kohlenscheibe und die Anode aus einer ebenso groſsen, durchlochten Eisenscheibe. Zwischen beiden ist eine Asbestpappe eingeklemmt. Durch zwei Porzellanringe *a*, *a* und zwei darauf geklemmte Glasscheiben wird der Apparat vervollständigt; des übrige ist aus der Figur ersichtlich. Durch

das Rohr *c* wird zeitweilig frisches Chlornatrium eingeführt und durch *e* CO_2 eingeleitet. Es entweicht dann aus der Anodenkammer durch *d* fast reines Chlor, und in der Kathodenkammer scheidet sich krystallisiertes Na_2CO_3 ab.



a

Fig. 85.



b

Der Apparat braucht eine Spannung von 3,2 Volt zur Zersetzung des Kochsalzes u. 2,5 Volt zur Überwindung des Polarisationsstromes, welchen die in der mit Chlor gesättigten Kochsalzlsg stehende Kohlenplatte mit der mit Soda gesättigten Kochsalzlsg. stehenden Eisenplatte hervorruft. Die Gesamtspannung war demnach bei des Vf's. Verss. 5,7 Volt. Der Polarisationsstrom hatte nur eine ganz wenig geringere Spannung, wenn man beide Elektroden aus Kohle machte. Bei einer Stromstärke von 1,73 Ampère, die mit gewöhnlichen Bunsenelementen erzeugt waren, wurden 0,930 g Chlor pro Stunde abgeschieden. Eine Pferdestärke zu 680 Volt-Ampère gerechnet, würde der Apparat, mit Dynamomaschinen betrieben, 64,5 g Chlor u. 259,8 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$ pro Pferdestärke und Stunde abgeschieden haben. Das Chlor wurde durch Auffangen in Jodkaliumlsg. und Titrieren des ausgeschiedenen Jodes bestimmt, die angegebene Sodamenge ist dem Chlor äquivalent berechnet. (B. **22**. 2475—78. 28. [1.] Okt. Dresden. Polytechnikum.) ARENDT.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Natrium durch Zufügung anderer Metalle.* Die früher (**89**. I. 666) mitgeteilten Versuche über die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Zinn durch Zufügung anderer Metalle wurden fortgesetzt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	F.	Atomgewicht	Gefrierpunktserniedrigung für 1 At. in 100 At. Zinn.
Natrium	95,6	23	2,5
Aluminium	700,0	27	1,34
Kupfer	1054,0	63	2,47
Zink	433,0	65	2,53
Silber	954,0	108	2,67
Kadmium	320,0	112	2,16
Antimon	432,0	120	Steigerung 2,3
Gold	1045,0	197	2,80
Quecksilber	—39,0	200	2,3
Thallium	294,0	203	2,6
Blei	326,0	208	2,6
Wismut	268,0	210	2,10.

Von Aluminium wurden verschiedene Proben genommen.

Die Versuche mit Natrium wurden in einem eisernen Cylinder vorgenommen; ein Rührwerk bewirkte die Mischung des geschmolzenen Metalls. Das Natrium wurde unter einer Schicht von Parafin geschmolzen; das untersuchte Metall wurde zugefügt, und nachdem es sich gelöst hatte, wurde der Gang des Thermometers beim Abkühlen mittels eines Fernrohres beobachtet; die Quecksilbersäule fiel langsam, stieg dann plötzlich um 1—2° und blieb einige Sekunden oder selbst eine Minute stehen; die höchste während dieser Überschmelzung erreichte Temperatur wurde als Erstarrungspunkt des Metalls oder der Legierung angenommen. Zur Untersuchung der dargestellten Legierungen wurde eine Probe derselben in absoluten A. geworfen, wobei das gelöste Metall in Form eines feinen Pulvers, meist kleinen Krystallen ausfiel.

Eine gesättigte Lsg. von Gold in Aluminium enthält 3,453 Atome Gold auf 100 Atome Natrium. Die durch 1 Atom Gold in 100 Atomen Natrium bewirkte Erniedrigung des Erstarrungspunktes war in den verschiedenen Legierungen sehr annähernd übereinstimmend = 4,50. Die gesättigte Lsg. hatte E. 81,92°, während E. des Natriums 97,47° ist. Die festen Goldlegierungen ähneln sehr dem Natrium, sind aber etwas weifser und härter; die frischen Oberflächen oxydieren sich schneller als die des reinen Natriums. D. einer Legierung aus 85% Na und 15% Au war 1,152, berechnet 1,142; es ist also wahrscheinlich, dafs die Legierungen nur Gemische sind.

Die Legierungen des Natriums mit *Thallium*, welche beiden Metalle sich leicht mischen, zeigen eine Gefrierpunktserniedrigung von 4,120—4,728 für 1 At. Thallium auf 100 Atome Natrium. *Quecksilber* hat eine atomistische Gefrierpunktserniedrigung von 4,374—4,6, *Kadmium* von 3,173—3,92, *Kalium* von 3,345—3,85, *Lithium* von 1,1—1,24. *Indium* von 3,37—3,765. *Silber* und *Zink* lösen sich nicht in Natrium; wurden ihre Amalgame mit Natrium gemischt, so fand nur eine dem Quecksilber zuzuschreibende Gefrierpunktserniedrigung statt. *Blei* ist wl. in Natrium; ein Vers. ergab eine Erniedrigung von 4,6. *Zinn*, *Aluminium*, *Magnesium*, *Platin*, *Eisen*, lösen sich nicht im Natrium.

Vorläufige Versuche, in denen *Kalium* als Lösungsmittel diente, ergaben eine atomistische Gefrierpunktserniedrigung für Natrium = 1,6, Gold, 1,8, Thallium 1,7. (JCh. **55**. 666—76. Cambridge. Sidney College.) BODLÄNDER.

Radziszewski, *Synthesen mittels Doppelsalzen des Aluminiumchlorids.* Vf. führt aus, dafs sich Doppelsalze des Aluminiumchlorids mit den Chloriden anderer Elemente zu chemischen Synthesen gut eignen. (Č. **7**. 333. V. Poln. Ärzte- u. Naturforscherversamml.) JANEČEK.

Emanuel Glatzel, *Darstellung von Mangan aus Manganchlorür und Magnesium.*

$MnCl_2$ (100) wird in einer Porzellanschale entwässert, pulverisiert, mit getrocknetem KCl (200) gemischt und im hessischen Tiegel geschmolzen. Sobald dies geschehen, wird in 4—5 Portionen Magnesium in Stücken — zusammen 15 Tle. — in Pausen von 2—3 Minuten eingetragen. Ausbeute 20—25 Tle. Mn. Das Metall enthält zum Teil etwas Kieselsäure, ferner Spuren von Mg, ist spröde, weifsgrau, härter als Stahl, nicht magnetisch und ll. in H_2SO_4, HCl, HNO_3. Die Si-haltigen Präparate waren spröder und zeigten muscheligen Bruch. D^{22}_{22}. 7,3921. (B. **22**. 2857—59. 11/11. [28/10.] Breslau. Lab. d. Oberrealschule.) WAGNER.

Th. V. Wilm, *Über die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf das Chloradditionsprodukt von Kaliumplatincyanür.* (Ž. **21**. 346. [4/5.*] St. Petersburg. Lab. d. Ingenieurakademie. — C. **89**. II. 314.) JANEČEK.

Th. Poleck, *Über Oxysulfide des Quecksilbers.* Die Sulfochloride des Quecksilbers gehen durch KHO in Gemenge von HgO und HgS über (**88**. 1257). Zweifelhaft ist, ob wirklich Gemenge oder Oxysulfide u HgS.HgO vorliegen. Letzteres ist nicht der Fall. Einmal wird das HgO den Gemischen schon durch Essigsäure, ja durch Formamid entzogen, dann wird beim Erhitzen mit KJ-Lsg. auf 140° zwar alles HgO gel., das HgS bleibt aber mit schwarzer Farbe zurück. Dies ist nicht der Fall bei den Sulfochloriden (l. c.), aus denen HgS durch KJ in der roten Modifikation abgeschieden wird. (B. **22**. 2859—61. 11/11. [30/10.] Breslau. Pharmzeut. Inst. d. Univ.) WAGNER.

Organische Chemie.

B. S. Proctor, *Löslichkeitsverhältnisse des Tannins.* Bringt man reines Tannin in Ä., so bilden sich nach einiger Zeit zwei Schichten; die untere ist schwer, wenig beweglich, die obere leicht beweglich. Beide Schichten enthalten Ä. und Tannin, die obere mehr Ä. Dies Verhalten ist nicht von einem Gehalt des Tannins oder des A. an W. oder A. abhängig, sondern findet auch bei Anwendung trockenen Tannins u. über Natronlauge und Natrium destillierten Ä. statt. Schüttelt man die untere Schicht mit W. und läfst dann die Mischung einige Zeit stehen, so teilt sie sich in drei Schichten, von denen die unterste dick und braun ist und eine Lsg. von 33% Tannin in Ä. darstellt; die mittelste ist eine Lsg. von 3% Tannin in W., und die oberste eine solche von 2,2% Tannin in A. Fügt man zu der untersten äth. Schicht mehr Tannin, so löst es sich darin auf, u. wenn man nur eine Mischung mit Tannin und Ä. ohne W. anwendet, so verschwindet auf Zufügung von mehr Tannin allmählich die obere Schicht vollständig. Vf. vergleicht das Verhalten von Tannin und Ä. zu einander mit dem von W. u. Ä. Ä. löst sich in W., u. W. in Ä.; ist aller Ä. in W. gelöst, so läfst sich die Lsg. mit weiteren Mengen W. leicht mischen. Ebenso stellt bei den Verss. mit Tannin und Ä. die untere Schicht eine Lsg. von Ä. in Tannin dar, welcher darin ll. ist; die obere ist eine Lsg. von Tannin in Ä., und das Tannin ist in A. wl. Trockenes Tannin mufs sehr lange in trockenem Ä. liegen, ehe es darin gelöst wird; erst nach einiger Zeit fängt es an, sirupartig zu werden, und nach noch längerer Zeit beginnt die Schichtenbildung. Dies erklärt Vf. dadurch, dafs sich erst eine Verb. von Tannin mit Ä. bilden mufs, welche Bildung einige Zeit erfordert, ehe das Tannin Ä. lösen kann, ähnlich wie manche Salze, z. B. wasserfreies Ferrisulfat in k. W. zuerst nur wl. ist, wiewohl es nach eingetretener Hydratation sll. ist. Die Versuchsergebnisse mit verschiedenen Sorten Ä. und anderen Lösungsmitteln sind folgende: Es lösen je 100 Tle. denaturierter (methylated) Ä. 51—76 Tle. Tannin (käuflich), technischer absoluter Ä. 102 Tle. Tannin (käuflich) und 92 Tle. trockenes Tannin, trockener, durch Natrium rektifizierter Ä. 90 Tle. trockenen Tannins. In allen diesen Fällen sind die entstehenden Lsgg. schwerflüssig. Die leichtflüssigen

Lsgg. (oberen Schichten) enthalten auf je 100 Tle.: denaturierten Ä. 9 Tle. Tannin (käuflich), wasserhaltigen Ä. 2,3 Tle. Tannin, über Natrium rektifizierten Ä. 2,5 Tle. Tannin. Die Lösungsverhältnisse des Tannins in anderen Lösungsmitteln sind: 100 Tle. k. W. lösen 253 Tle. Tannin zu einer sirupösen Lsg., 100 Tle. w. W. lösen 300 Tle. Tannin, 100 Tle. absoluter A. lösen 120 Tle. Tannin, 100 Tle. Chlf. lösen 0,007 Tle. Tannin, und 100 Tle. Bzl. noch weniger. Salzlsgg. lösen nur Spuren von Tannin. (PTr. [3.] **1010**. 351—55.) BODLÄNDER.

C. Böttinger, *Über Benzoyltannin.* Die Methode von BAUMANN (B. **19**. 3218; vgl. auch UDRANSKY u. BAUMANN **88**. 1371) hat Vf. zur Benzoylierung von Tannin und natürlichen Gerbstoffen verwendet. Das Prod. aus Tannin ist erst schmierig, teigig, schliefslich sandig, wurde aber nicht analysiert. Gegen Alkali ziemlich beständig, wird es durch Anilin unter Bildung von Benzanilid, und von konz. H_2SO_4 unter Bildung von Gallussäure und Benzoësäure leicht verseift. Gallussäure entsteht auch aus Tannin selbst durch konz. H_2SO_4.

Die Benzoylverbb. des Tannins und der Gerbsäuren reagieren auch mit Phenylhydrazin; die Einwirkungsprodd. sind noch nicht näher untersucht. (B. **22**. 2706—9. 11/11. [17/10.] Worms.) WAGNER.

E. Bornemann, *Über p-Toluidindioxalat* (Notiz). Der Wassergehalt des p-Toluidindioxalats, $C_6H_7NH_2.(COOH)_2$, entspricht $^1/_2$ Mol. H_2O, wie durch Titration mit NaOH gefunden wurde. (B. **22**. 2710. 11/11. [17/10.].) WAGNER.

Lassar-Cohn, *Zur Kondensation zwischen den Phenylendiaminen und Butylaldehyden.* Während 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. salzsauren Diaminen, wie LADENBURG zuerst fand, sich zu Aldehydinen vereinigen, entstehen Verbb. aus gleichen Diaminen und Aldehyd anscheinend dann, wenn freie Base verwendet wird. Vf. beschreibt die aus Isobutylaldehyd mit den drei Phenylendiaminen entstehenden Prodd., welche die empirische Formel des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2$, besitzen.

Verbindungen aus Isobutylaldehyd: Mit o-Diamin weifse Nadeln, F. 233°, sll. in A., kl. in Ä.; $C_{10}H_{14}N_2.HCl$, F. 184°, nicht giftig; $(C_{10}H_{14}N_2)H_2PtCl_6$, goldgelb; mit m-Diamin, F. 126°; mit p-Diamin, die Base wurde nur aus Chloroplatinat erhalten.

Mit n-Butylaldehyd reagiert o-Phenylendiamin nur unter Harzbildung. (B. **22**. 2724—26. 11/11. [24/10.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab.) WAGNER.

Martin Freund, *Zur Abwehr.* Bezieht sich auf Angriffe, welche Vf. in der (**89**. II. 873) mitgeteilten Arbeit von WILLGERODT findet, die aber im Referat nicht erwähnt sind. (B. **22**. 2727. 11/11. [17/10.].) WAGNER.

Emil Fischer und **Francis Passmore**, *Über die Bildung der Phenylhydrazide.* Während Phenylhydrazide allgemein aus der Base und den Chloriden, Anhydriden und Estern von Säuren gebildet werden, entstehen sie zuweilen schon beim Erhitzen der Säuren oder ihrer wss. Lsg. mit der Base. Letzteres erfolgt allgemein sehr leicht bei den stark mit O beladenen Oxysäuren der Zuckergruppe. Da die Hydrazide in W. wl. sind, gewähren sie für diese Säuren ein treffliches Mittel zur Abscheidung dieser Säuren. Zur Regenerierung der Säure kocht man mit 30 Tln. $Ba(OH)_2$-Lsg., (100 $Ba(OH_2)_2$ + $8H_2O$ im Liter) eine halbe Stunde, und schüttelt das Hydrazin mit Ä. aus.

Hydrazide wurden aus allen einbasischen Säuren der Zuckergruppe erhalten, nicht aus Glykol-, Milch- und Glycerinsäure, wohl aber aus Ameisensäure und den sauerstoffreichen, mehrbasischen Säuren Bernstein-, Äpfel-, Weinsäure, auch Zimmt- und Gallussäure. Die Leichtigkeit der Hydrazidbildung soll durch den elektronegativeren Charakter der betreffenden Säuren bedingt sein. Von den Hydrazonen können die Hydrazide leicht durch ihre rotviolette Färbung mit konz. H_2SO_4 und einem Tropfen $FeCl_3$ unterschieden werden.

Glykonsäurephenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, Prismen, F. ca. 200° unt. Zers., wl. in k. W. und h. A., kl. in Ä., zll. in h. W. (15 : 100); *Galaktosecarbonsäurephenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, Blättchen, F. 200—205° unt. Zers., zll. in h. W., wl. in k. W. und in h. A.; *Arabinosecarbonsäurephenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, F. 214—216° unter Zers.; *Dextrosecarbonsäurephenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_7.N_2H_2.C_6H_5$, Prismen aus h. W., F. 171—172°, ll. in h. W., weniger in A.; *Mannosecarbonsäurephenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_7.N_2H_2.C_6H_5$, Prismen aus h. W., F. 220—223° unt. Zers.; *Rhamnose*, $C_7H_{13}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, sechsseitige Blättchen aus h. W., F. 210°; *Saccharinsäurephenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_5.N_2H_2.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 164—165°, zll. in W. Malonsäure bildet, während sonst aus Dicarbonsäuren Dihydrazide entstehen, nur die *Phenylhydrazidmalonsäure*, $COOH.CH_2.CO.N_2H_2.C_6H_5$, Nadeln aus A., zll. in W., F. 154° unt. Zers. Beim Erhitzen ihres zunächst entstehenden Phenylhydrazinsalzes, $C_{15}H_{18}N_4O_3$, entsteht nach:

$$C_6H_5.N_2H_2.CO.CH_2.COOH.N_2H_2.C_6H_5 = C_6H_5.N_2H_3 + H_2O + C_9H_8N_2O_2.$$

Malonylphenylhydrazin, $CH_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N_2.H.C_6H_5$, Nadeln aus h. W., F. 128°, ll. in A.

Von aromatischen Säuren reagieren in 10%iger Lsg. Benzoësäure und Mandelsäure nicht unter Bildung von Hydraziden, Rk. erfolgt, wenn auch nicht gut, mit Zimmtsäure, glatt mit Gallussäure.

Gallussäurephenylhydrazid, $C_{13}H_{12}N_2O_4$, Prismen aus W., F. 187° unt. Zers.

Auch die Anilidbildung erfolgt bei den Säuren der Zuckergruppe schon in wss. Lsg., aber langsamer; die Prodd. sind weit löslicher in W., deshalb zur Abscheidung nicht geeignet.

Glykonsäureanilid, $C_6H_{11}O_6.NH.C_6H_5$, F. 171°, sll. in h. W., zll. in k. W. (B. **22**. 2728—36. 11/11. [28/10.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Michaelis, *Über Synthesen vermittels Natriumphenylhydrazins.* Alkylbromide geben mit Natriumphenylhydrazin glatt sekundäre, unsymmetrische Phenylhydrazine (**89**. II. 410). In entsprechender Weise erhält man unter Anwendung der Bromide der Olefine sekundäre Dihydrazine. So bildet sich leicht durch Einw. von Äthylenbromid auf Natriumphenylhydrazin das Äthylenphenylhydrazin, $C_2H_4(NC_6H_5.NH_2)_2$, jedoch nicht in der berechneten Menge, indem infolge einer Nebenreaktion nicht unbeträchtliche Mengen von Phenylhydrazin und Vinylbromid (neben Bromnatrium) entstehen. Das sehr reaktionsfähige Äthylenphenylhydrazin wurde auf Veranlassung des Vf.'s von BURCHARD näher untersucht. (A. **254**. 115. 25/9. [12/8.] Aachen, kgl. techn. Hochschule.) WACHTER.

Oskar Burchard, *Über das Äthylenphenylhydrazin.* Das Äthylenphenylhydrazin, $NH_2.C_6H_5N.CH_2—CH_2.NC_6H_5.NH_2$ (F. 90,5°, gelbliche, monosymmetrische Tafeln) erhält man, wie früher (**89**. I. 16) beschrieben, aus Natriumphenylhydrazin und Äthylenbromid bei Ggw. von Bzl., wobei zuerst gekühlt und später zur Vollendung der Rk. erwärmt werden muſs. Weitere Reaktionsprodd. sind: Vinylbromid, C_2H_3Br. Phenylhydrazin und Bromnatrium, so daſs die Rk. nach folgenden Gleichungen verlief:

1. $C_2H_4Br_2 + 2C_6H_5NNa.NH_2 = C_2H_4(NC_6H_5.NH_2)_2 + 2NaBr,$
2. $C_2H_4Br_2 + C_6H_5NNa.NH_2 = C_6H_5NH.NH_2 + C_2H_3Br + NaBr.$

Das Äthylenphenylhydrazin, welches das erste bekannte sekundäre Dihydrazin ist, verhält sich der salpetrigen Säure gegenüber ganz wie die sekundären Phenylhydrazine mit einatomigen Alkoholradikalen [Bildung von Nitrosoäthylendiphenyldiamin, $C_2H_4(NC_6H_5.NO)_2$ (F. 160°, Blättchen oder Nadeln)] und ist eine zweisäurige Base, die leicht und schön krystallisierende Salze bildet und mit Säureanhydriden, Aldehyden, Ketonen etc. sich leicht kondensiert. Salze des Äthylenphenylhydrazins: 1. Salzsaures S., $C_2H_4(NC_6H_5.NH_2HCl)_2$ (Nadeln); 2. schwefelsaures S. (seidenweiche

Nädelchen); 3. salpetersaures S. (F. 172—173° unter Zers., farblose Nädelchen) 4. oxalsaures S. (F. 183° unter Zers., Nadeln). — Kondensationsprodd. des Äthylenphenylhydrazins: 1. *Acetyläthylenphenylhydrazin*, $C_2H_4(NC_6H_5NHCOCH_3)_2$ (F. 222°, weifse Nadeln, wl. in A., ll. in Eisessig), mittels Essigsäureanhydrid; 2. *Äthylenphenylhydrazinbernsteinsäure*, $C_2H_4(NC_6H_5NHCO.C_2H_4.COOH)_2$ (F. 203°, krystallin., starke, zweibasische Säure), mittels 2 Mol. Bernsteinsäureanhydrid; 3. *Succinyläthylenphenylhydrazin*, $C_2H_4<[N(C_6H_5)NHCO]_2>C_2H_4$ (F. ungefähr 126°, weifses Pulver), eine Verb. mit zehngliedrigem Ring, welche den Harnstoffderivaten der zweibasischen Säuren (Barbitursäure etc.) entspricht. Man erhält sie aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid; 4. *Äthylentriphenylmonosulfosemicarbazid*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH CS.NHC_6H_5][N(C_6H_5)NH_2]$ (F. 164,5°, weifse Nadeln), mittels Phenylsenföl in gleichen Molekülen; 5. *Äthylentetraphenyldisulfosemicarbazid*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH.CS.NHC_6H_5]_2$ (F. 194,5°, krystallinisches Pulver) mittels überschüssigem Phenylsenföl; 6. *Äthylidenäthylenphenylhydrazon*, $C_2H_4(NC_6H_5N{=}CHCH_3)_2$ (F. 83°, farblose Nadeln), mittels Acetaldehyd; 7. *Benzylidenäthylenphenylhydrazon*, $C_2H_4(NC_6H_5N{=}CHC_6H_5)_2$ (F. 194,5°, Nadeln), mittels Benzaldehyd; 8. *Monoacetonäthylenphenylhydrazon*, $C_2H_4[NC_6H_5N{=}C(CH_3)_2][NC_6H_5NH_2]$ (F. 71—72°, farblose Blättchen), mittels Aceton; 9. *Acetophenonäthylenphenylhydrazon*, $C_2H_4[N(C_6H_5)N{=}C(CH_3)(C_6H_5)]_2$ (F. 117—118°, goldgelbe Nadeln). Die Unters. der Kondensationsprodd. mit Brenztraubensäure und Acetessigester ist noch nicht abgeschlossen. (**A. 254**. 115—28. 25/9. [12/8.] Aachen. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

C. Hoffmann, *Über Hydroxamsäuren der Fettreihe.* Die bisher fast unbekannten *Hydroxamsäuren der Fettreihe* entstehen aus Amidin durch freies oder salzsaures Hydroxylamin leicht bei gewöhnlicher Temperatur nach:

$$C_nH_{2n+1}.CONH_2 + NH_2OH = NH_2C_2H_{2n+1}.C{<}^{NOH}_{OH},$$

(vgl. über die Konstitution der Hydroxamsäure LOSSEN **89**. II. 253). Früher (**87**. 1034) glaubte Vf., aus Acetamid und Hydroxylamin entstände *Äthenylamidoxim*, was sich als irrig erwies. Sicher wurde die Bildung von Hydroxamsäuren nachgewiesen durch Darst. der schon bekannten Benzhydroxamsäure aus Benzamid. Letzteres reagiert aber langsamer als Amide der Fettreihe.

Acethydroxamsäure, $CH_3.C{<}^{NOH}_{OH} + {}^1/_2H_2O$, anscheinend monoklin, F. 58—59° (wasserfrei, F. 87—88°), sll. in W. und A., unl. in Ä., Salzsäure spaltet erst in der Hitze, hat neutrale Rk. (im Gegensatz zu anderen Hydroxamsäuren). Wird aus dem Reaktionsprod. durch essigs. Kupfer als Salz gefällt und durch H_2SO_4 abgeschieden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. (B. **22**. 2854—56. 11/11. [21/10.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

Ferd. Tiemann, *Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.* (II. Mitt. Vergl. **89**. II. 919). Schon früher (l. c.) wurde erwähnt, dafs die durch die Oximidogruppe NOH bedingten sauren Eigenschaften der Amidoxime in den komplexer zusammengesetzten Vertretern immer mehr verschwinden. Dagegen geben alle den charakteristischen Kupferniederschlag mit FEHLING'scher Lsg., und bei allen ist der Oximidowasserstoff durch ein organisches Säureradikal vertretbar. Behufs weiteren Studiums des Einflusses, welchen mit der Gruppe $C{<}^{NOH}_{NH_2}$ verbundene Radikale auf diese ausüben, sind das Chinolin-p-methenylamidoxim, $C_9H_6N.C(:NOH)NH_2$ (s. unt. BIEDERMANN), das Salicenylamidoxim, $OH.C_6H_4.C(:NOH)NH_2$ (s. S. 1027, SPILKER), und die o- und p-methoxylierten Benzenylamidoxime, $CH_3O.C_6H_4.C(:NOH).NH_2$ (MILLER, **88**. 1359) untersucht. Die beiden letzteren verhalten sich kaum anders, wie Benzenylamidoxim selbst, die eintretende Methoxylgruppe übt nur geringen Einfluſs aus. Dagegen macht sich beim Salicenylamidoxim ein verlangsamender Einfluſs

auf die Azoximbild. geltend, im Chinolin-p-methenylamidoxim reagiert die Amidoximgruppe sehr leicht. Die Umwandlung des *Salicylonitrils* in das Amidoxim erledigt übrigens den Zweifel, den V. MEYER an der Nitrilnatur des Körpers hegte (**87**. 142).

Während o-Cyanbenzoësäureäther durch Hydroxylamin in Phtalimidoxim, $C_6H_4<\begin{matrix}C{:}NOH\\CO\end{matrix}>NH$, übergeht, ohne daſs es gelingt, den intermediären Benzenylamidoxim-o-carbonsäureester, $C_6H_4<\begin{matrix}C(:NOH)NH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}$, zu isolieren, ist es bisher nicht möglich gewesen, das Phenolhydroxyl mit dem an o-Stelle befindlichen Amidoxim in Wechselwirkung treten zu lassen. (B. **22**. 2758—61. 11/11. [28/10.] Berlin. I. Univers.-Laborat.) WAGNER.

J. Biedermann, *Über Chinolin-p-methenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.* Aus p-Cyanchinolin (H. III. 806) wurde durch Hydroxylamin Chinolin-p-methenylamidoxim gewonnen und in üblicher (**89**. II. 919 fgde.) nachzulesender Weise in Derivate verwandelt.

Chinolin-p-methenylamidoxim, $C_9H_6.C(:NOH)NH_2$, Nadeln aus sd. A., F. 105°. ll. in A. und Ä., weniger in Bzl., Chlf., h. W., kl. in Bzl., Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_3O.HCl$, Nadeln, ll. in W. und A., unl. in Ä., Bzl., Lg. und Chlf., $(C_{10}H_9N_3O)_2H_2PtCl_6$. Prismen; *Äthyläther*, $C_{12}H_{15}N_3O$, Nadeln aus verd. A., F. 85°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. W., kl. in k. W.; *Chinolin p-methenylamidoximkohlensäureester*, $C_{13}H_{13}N_3O_3$, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., kl. in k. W. und in Lg.; *Chinolin-p-methenylimidoximcarbonyl*, $C_{11}H_7N_3O_2$, Nadeln aus sd. Bzl., F. 155°, kl. in k. W., wl. in sd. W., l. in A., Ä., Chlf., h. Bzl.; *Acetylchinolin-p-methenylamidoxim*, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, Nadeln aus h. Bzl., F. 115°, kl. in k. W., wl. in A., Ä., Chlf., Bzl.; *Chinolin p-methenylazoximäthenyl*, $C_{12}H_9N_3O$, Nadeln aus verd. A., F. 175°; *Chinolin-p-methenyluramidoxim*, $C_{11}H_{10}N_4O_2$, Nädelchen, F. 164,5° unter Zers., wl in k. W., leichter in h. W., A., Ä., Bzl., Lg.; *Chinolin-p-methenylazoximbenzenyl-p-carbonsäure*, $C_{18}H_{11}N_3O_3$, Nadeln aus h. A., F. 203°, l. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl. und W., kl. in Lg. (B. **22**. 2761 bis 2767. 11/11. [28/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

John A. Miller, *Über Anisenyl-, Salicenyl- und Methenylsalicenylamidoxim.* (B. **22**. 2790—2801. 11/11. [28/10.] Berlin. I. Univ.-Lab. — C. **88**. 1359.) WAGNER.

Br. Lachowicz, *Über eine Bildungsweise von Benzaldoxim.* Vf. beschrieb **88**. 1462 die Einw. von Basen auf Hydrobenzamid z. B. nach:

$$3C_6H_4(CH_3)NH_2 + (C_6H_5.CH)_3N_2 = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5.$$

Neuerdings wurde gefunden, daſs auch die Chlorhydrate analog wirken u. auch das des Hydroxylamins. Man reibt Hydrobenzamid u. Hydroxylaminchlorhydrat in berechneter Menge zusammen, wäscht mit kaltem W. u. trocknet über H_2SO_4. (B. **22**. 2887—88. 11/10. [28/10.].) WAGNER.

Hugo Erdmann, *Über Phenylangelikalakton.* Während die beiden von WOLFF (A. **229**. 263) beschriebenen Angelikalaktone beim Kochen mit W. leicht in Lävulinsäure übergeführt werden, bleibt Benzylangelikalakton (**89**. II. 1026) auch bei fünfstündigem Kochen am Rückfluſskühler unverändert. Vf. prüfte deshalb noch ein anderes ungesättigtes Lakton, das α-Phenylangelikalakton, $C_{11}H_{10}O_2$, auf sein Verhalten gegen Wasser.

Dasselbe wurde durch Destillation von α-Phenyllävulinsäure bei 38 mm Druck dargestellt; es bildet, aus CS_2 krystallisiert, groſse, wasserhelle Tafeln vom F. 53°; es ist in h. W. l. und wird auch nach fünfstündigem Kochen am Rückfluſskühler nicht verändert. Bei gewöhnlichem Druck ist das Lakton nicht unzers. flüchtig. Der Körper absorbiert Brom in der Lsg. in Chlf., doch konnte kein festes Additionsprod. isoliert werden. Welche der beiden möglichen Formel:

$$C_6H_5—CH—CH=C—CH_3 \quad \text{oder} \quad C_6H_5—CH—CH_2—C=CH_2$$
$$\qquad\quad CO\text{———}O \qquad\qquad\qquad\quad CO\text{———}O$$

dem Phenylangelikalakton zukommt, konnte noch nicht entschieden werden. (A. **254**. 218—22. Halle.) BODLÄNDER.

Emil Bucher, *Über p-Methylbenzil und über Benzil-p-carbonsäure. (Vorl. Mitteilung.) p-Methyldesoxybenzoin (Benzyl-p-tolylketon)*, $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$, liefert mit Br vier Substitutionsprodd.: 1. $C_6H_4.CHBr.CO.C_6H_4.CH_3$, 2. $C_6H_4.CBr_2.(O.C_6H_4.CH_3$, 3. $C_6H_4.CBr_2.CO.C_6H_4.CHBr_2$, 4. $C_6H_4.CBr_2.CO.C_6H_4.CBr_3$. Aus 2. entsteht mit W. bei 180° p-Methylbenzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.CH_3$, aus 4. mit W. bei 160° die *Benzyl-p-carbonsäure*, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.COOH$, Blättchen. Aus 2. mit 6 At. Br u. W. bei 160° oder aus Methyldesoxybenzoin selbst mit 10 At. Br u. W. bei 160° wird *Dibromdesoxybenzoin-p-carbonsäure*, $C_6H_5.CBr_2.CO.C_6H_4.COOH$, gelbe Nadeln, F. 218°, erhalten. (B. **22**. 2879—20. 11/11. [23/10.] Genf. Univ.-Lab.) WGR.

Robert Mauzelius, *Über die 1,5-Jodnaphtalinsulfonsäure.* Die Säure wurde aus α-Diazonaphtalinsulfonsäure durch Eintragen in erwärmte, 40%ige Jodwasserstoffsäure gewonnen und durch Überführung in das Chlorid gereinigt.

$C_{10}H_6JSO_3H + 12H_2O$ aus dem Chlorid mit W. bei 15°, Tafeln, F. 129°, ll. in W.; $C_{10}H_6JSO_3K + H_2O$, Blätter, zwl. in W.; $C_{10}H_6JSO_3(NH_4)$, dem K-Salz ähnlich, $C_{10}H_6JSO_3Na$, wl. Nädelchen; $C_{10}H_6JSO_3Ag$, Blättchen, l. in 150 Tln. k. W.; $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ca + 2H_2O$, Schuppen, wl. in W.; $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ba + H_2O$, Schuppen, l. in 430 Tln. k., 100 Tln. sd. W.; $(C_{10}H_6JSO_3)_2Zn$, wl. Schuppen; $(C_{10}H_6JSO_3)_2Cu$, grünlich-weifse Nädelchen, wl.; $(C_{10}H_6JSO_3)Pb + 4H_2O$, wl., verliert an der Luft $2H_2O$; $(C_{10}H_6JSO_3)_2Mn + 4H_2O$, wl.; $C_{10}H_6JSO_3CH_3$, Prismen aus A., ll. in Chlf., Ä., wl. in k. A., F. 59—60°; $C_{10}H_6JSO_3C_2H_5$, sechsseitige Tafeln aus A., ll. in Chlf., Ä., Bzl., F. 74°; $C_{10}H_6JSO_3CH_2.CH_2.CH_3$, Tafeln aus A., F. 67°; $C_{10}H_6JSO_3.CH(CH_3)_2$, Prismen aus Isopropylalkohol, F. 90°; $C_{10}H_6J.SO_2Cl$, monokline Prismen aus Chlf., isomorph dem 1,5-$C_{10}H_6ClSO_2Cl$, F. 114°, ll. in h. Eisessig, Chlf., Bzl., wl. in Lg.; $C_{10}H_6JSO_2Br$, Prismen aus Bzl. u. Chlf., F. 153°; $C_{10}H_6JSO_2.NH_2$, Schuppen aus h. A., F. 239°.

Vf. hat früher (**89**. II. 449) mitgeteilt, dafs die Derivate der 1,5-Fluornaphtalinsäure, mit Ausnahme des Amids, höheren F. als die Derivate der 1,5-Chlor- und 1,5-Bromnaphtalinsulfosäure haben. Aufser dem Amid hat auch das Bromid der Jodnaphtalinsulfosäure höheren F. als die entsprechenden Fluorderivate; die Regelmäfsigkeit ist also hier noch weniger zutreffend. (B. **22**. 2820—23. 11/11. [30/10.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Arnaud, *Über Digitalin und Tanghinin.* Erhitzt man Digitalin mit Barytwasser mehrere Stunden auf 180°, so bildet sich eine in W. unl. krystallisierende Ba-Verb. Man reinigt dieselbe durch Auswaschen mit W. und Auflösen in A. Die Analyse dieses Prod. führte zu der Formel $(C_{31}H_{51}O_{11})_2Ba$, woraus für die Ba-freie Substanz $C_{31}H_{52}O_{11}$ und für das Digitalin, aus welchem erstere unter Aufnahme eines Mol. W. hervorgeht, $C_{31}H_{50}O_{10}$ folgt. Die Formel $C_{21}H_{32}O_7$, welche SCHMIEDEBERG für das Digitalin vorgeschlagen hat, mufs demgemäfs verlassen werden. Das Tanghinin liefert unter denselben Verhältnissen gleichfalls eine Ba-Verb., welche indes in W. l. und amorph ist, so dafs sie sich schwer reinigen läfst. Dennoch leitet Vf. aus ihrer Analyse die Formel $C_{27}H_{42}O_{10}.Ba$ her, woraus weiter $C_{27}H_{44}O_{10}$ und $C_{27}H_{40}O_8$ für das Tanghinin folgen, welches unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O in $C_{27}H_{44}O_{10}$ übergeht. (Cr. **109**. 701—3. [4/11.*].) SACHSSE.

D. B. Dott, *Narceïn und seine Salze.* Das Narceïn läfst sich nur sehr schwer vom Morphin und Codeïn trennen, weshalb das Handelsprod. selten rein ist, und der therapeutische Wert desselben verschieden beurteilt wird. Nach den Verss. von

Claus und Ritzefeld (B. **18**. 1575), sowie von E. Merck glaubte man, die Reinigung des Narceïns durch Oxydationsmittel bewirken zu können. Wright fand, daſs das durch NH_3 aus dem Hydrochlorid frei gemachte Narceïn die genannten Alkaloide sehr energisch festhält, da sich basische Hydrochloride von verschiedener Zus. dabei bildeten. Vf. kritisiert schlieſslich die von E. Merck über das Alkaloid gemachten Angaben. (PTr. Nr. 1009. 335—36. 26/10. [11/9.*] Newcastle up. Tyne.) Prosk.

Franz Hofmeister, *Über die Darstellung von krystallisiertem Eieralbumin und die Krystallisierbarkeit kolloider Stoffe.* Frisches Eieralbumin, welches von beimengtem Dotter frei sein muſs, wird mit einem Eierschläger zu feinem Schaum geschlagen, dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Die am Boden sich ansammelnde Eiweiſslösung wird vom Schaum abgegossen uud zur Abscheidung des Globulins mit einer kaltgesättigten, neutral reagierenden Ammonsulfatlsg. versetzt. Der entstandene Nd. wird abfiltriert und die salzhaltige Fl. auf groſsen, flachen Schalen der Verdunstung bei Zimmertemperatur überlassen. Nach einigen Tagen hat sich am Boden eine aus Kugeln oder Kugelaggregaten bestehende feinkörnige Schicht abgeschieden, welche nach Filtrieren und Abpressen in halbgesättigter Ammonsulfatlsg. gelöst und wieder der Verdunstung überlassen wird. Diese Prozedur wird dann so lange wiederholt, als das Eiweiſs sich noch in Globuliten abscheidet. Gewöhnlich bei der dritten Abscheidung treten neben den Globuliten feine Nädelchen auf, welche dann bei weiterem Stehen zum Teil auf Kosten bereits vorhandener Globulite rasch zunehmen. Bedeckt man zu der Zeit, wo die Krystallausscheidung nachweisbar begonnen hat, die Schalen mit Glasplatten, um die Verdunstung zu mäſsigen, so gelingt es, den gröſsten Teil, manchmal die ganze M. des Albumins in Form von Nadeln oder schiefwinkeligen Plättchen zu erhalten. Meist jedoch widersteht ein Teil des in Globuliten ausgeschiedenen Albumins dieser Umwandlung. In diesem Falle läſst sich jedoch eine völlige Umwandlung in Krystalle leicht erzielen, wenn man den abfiltrierten und ausgepreſsten Nd. neuerdings in halbgesättigter Ammonsulfatlsg. auflöst, in einen Schlauch von Pergamentpapier füllt und diesen, an beiden Enden gut verschlossen, in eine Schale mit halbgesättigter Ammonsulfatlsg. legt, so daſs er überall von Fl. umspült ist. Die Konzentrationszunahme der äuſseren Fl. wirkt sehr allmählich und gleichmäſsig auf die im Schlauch eingeschlossene Eiweiſslsg. wasserentziehend ein. Das Albumin scheidet sich dann, wenn es vorher schon sehr rein war, direkt in Täfelchen ab oder, falls es zuerst zur Globulitenbildung kommt, werden dieselben bald von Nädelchen oder höchst feinen Plättchen verdrängt.

Behufs rascherer Reinigung scheint es zweckmäſsig, die allerersten in Globuliten sich abscheidenden Anteile zu entfernen, weil dabei etwaige wl. Verunreinigungen mit beseitigt werden, und bei dem Auskrystallisieren nie die Verdunstung bis zur beginnenden Ausscheidung von Ammonsulfat zu treiben. Die ausgeschiedene Krystallmasse kann mit Ammonsulfatlsg. von dem D. der Mutterlauge ausgewaschen werden. Leider gelang es bisher nicht, die durch Diffusion des krystallisierten Eiweiſs erhaltene salzfreie Lsg. zur Krystallisation zu bringen, doch werden die Verss. fortgesetzt, wobei auch entschieden werden soll, ob der erhaltene krystallinische Körper eine Verb. von Eiweiſs mit Ammonsulfat ist.

Vf. schlieſst daran einige Bemerkungen über den Grund der Schwierigkeiten, welche sich dem Krystallisieren kolloider Körper entgegensetzen. Es liegt dies hauptsächlich mit daran, daſs die kolloiden Körper, die dem zu gewinnenden Körper als Verunreinigungen beigemengt sind in den Lsgg. nur zum Teil gelöst, zum anderen Teile in stark aufgequollenem Zustande vorhanden sind, wodurch die freie Beweglichkeit der kleinsten Teilchen, eine Vorbedingung der Krystallisation, wesentlich beeinträchtigt wird. Bei der Gewinnung von krystallisiertem Eieralbumin konnte diese Schwierigkeit dadurch beseitigt werden, daſs einerseits die das aktive Eiweiſs durchsetzenden Membranen durch Schlagen abgetrennt wurden u. in dem Schaum zurück-

blieben, andererseits das Eiweifs unverdünnt zur Verwendung kam, so dafs die beim Verdünnen auftretende Globulintrübung, welche sich leicht durch Unlöslichwerden des Globulins zu einer bleibenden, nicht mehr entfernbaren gestaltet, vermieden wurde. Die Entfernung krystalloider Verunreinigungen wird dadurch begünstigt, dafs bei dem eingeschlagenen Verfahren sich das Eiweifs langsam in ziemlich grofsen Globuliten, nicht in feinen Flocken abscheidet, wobei Verunreinigungen nicht in dem Mafse mit niedergerissen werden, als bei plötzlicher Erzeugung eines dichten Nd. Endlich mufs die Neigung kolloider Körper, durch scheinbar ganz unbedeutende Anlässe in unl., aber quellbare Substanzen überzugehen im Auge behalten werden. Letztere Eigenschaft scheint dem Vf. für die Charakteristik der kolloiden Körper wichtiger als der angebliche Mangel an Krystallisationsfähigkeit. Dieselbe Eigenschaft ist aber physiologisch von Bedeutung, denn die Existenz von Stoffen, welche, an sich löslich, leicht in ungelöste quellbare Verbb. übergehen, ist eine notwendige Vorbedingung des Aufbaus der Zelle. (Z. **14**. 165—72. 5/11. [Juli.] Prag.) SACHSSE.

J. H. Maiden, *Das Harz von Myoporum Platycarpum*. Das Harz der im Innern von Australien vorkommenden Pflanze wird von den Eingeborenen als Ersatz für Pech, Wachs und Siegellack benutzt. Es ist hart und spröde, hat glasartigen Bruch von purpurner bis Indigofarbe, die an der Luft in Braun übergeht. Es erweicht durch die Wärme der Hand und hat F. 90,5°. Von zwei Proben enthielt die eine 46,8% in PAe. l., 28,1% in A. l., 1,7% durch W. ausziehbare Bestandteile und 23,4% zufällige Verunreinigung. Von der anderen Probe wurden 48,6% durch PAe. ausgezogen und 36,4% durch A. (JCh. **55**. 665—66. Sydney.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

M. Popovici, *Beiträge zur Analyse des Tabaks*. Vf. teilt Stickstoffbestimmungen mit, welche er mit Tabak nach dem volumetrischen, dem Natronkalk- und dem KJELDAHL'schen Verfahren angestellt hat. Das Mittel aus den volumetrischen Analysen war 4,325 % N, aus den Analysen nach KJELDAHL 3,97 % und aus den Analysen mit Natronkalk 3,641 %. Das volumetrische Verfahren lieferte also die höchsten Zahlen. Obwohl dasselbe bekanntlich immer etwas zu hohe Werte liefert, so läfst sich doch dadurch allein nicht die Differenz mit KJELDAHL erklären, und man mufs daher annehmen, dafs letztere Methode etwas zu wenig N giebt. Die mit der Natronkalkmethode erhaltenen Zahlen sind entschieden zu niedrig, und diese Methode mufs daher zur Tabaksanalyse als ungeeignet bezeichnet werden. Auf diesen Umstand dürften insbesondere die auffallend niedrigen N-Werte zurückzuführen sein, welche FESCA bei der Analyse japanischer Tabake fand. (Z. **14**. 182—88. 5/11. [9/8.] Berlin. Chem. Abtlg. d. physiol. Inst.) SACHSSE.

Georges Ville, *Beziehungen zwischen der äufseren Erscheinung der Pflanzen und dem Reichtum des Bodens an Nährbestandteilen*. Vf. setzt seine früheren Mitteilungen (**89**. II. 693) fort, indem er zunächst in allgemeinen Ausdrücken bespricht, wie von dem Reichtum des Bodens Farbe, Gröfse u. Gewicht der Pflanze abhängt. Ferner bespricht Vf. das von ihm ebenfalls schon früher erwähnte Carotin (vgl. **86**. 553) u. teilt Bestimmungen desselben auf kolorimetrischem Wege mit. Auch das Chlorophyll soll sich in ähnlicher Weise bestimmen lassen, worauf Vf. zurückkommen will. Vf. schliefst mit den Worten, dafs die Zus. der Erde durch fünf Haupteigentümlichkeiten in der Pflanze zum Ausdruck kommt: das gesamte Befinden, die Gröfse, die Farbe, die Menge des Carotins und Chlorophylls, endlich das Gewicht der Ernte. (Es sind dies Sätze, an deren Richtigkeit wohl so wenig gezweifelt werden kann, dafs man den Nutzen ihrer allgemeinen Besprechung nicht recht begreiflich findet. Der Ref.) (Cr. **109**. 628—31. [21/10.*].) SACHSSE.

H. Devaux, *Über den Mechanismus des Gasaustausches bei den submersen Wasserpflanzen.* Der Sauersoff diffundiert schneller durch die Pflanzenwände als der Stickstoff. Die in W. getauchte Pflanze unterliegt von seiten der gel. Luft demselben Gasdrucke, wie die in freier Luft befindliche. Die innere Atmosphäre derselben ist eine verzweigte Luftblase, umgeben von einer ununterbrochenen Wandung, welche für Gase durchlässig, aber starr ist, d. h. ein unveränderliches Volum begrenzt. Infolge der Durchlässigkeit der Membran ist der Druck innerhalb und aufserhalb ziemlich derselbe. Die innere Atmosphäre folgt nicht dem Drucke des umgebenden W., sondern dem der aufgelösten Gase. Dieser Druck ist aber, wie Vf. theoretisch nachweist, in allen Tiefen des W. derselbe, wie in der freien Luft. Ein Liter W., aus einer beliebigen Tiefe genommen und an die Oberfläche gebracht, würde sich hinsichtlich der aufgelösten Gase im Gleichgewichte mit der Aufsenluft befinden. Die Gase dringen in die Zelle ein, indem sie Eigendrucke bewahren, die wenig verschieden sind von denen in der freien Luft, wenigstens solange die Pflanze sich in der Dunkelheit befindet. Die Druckschwankungen, welche in der Zelle durch die auf Atmung und Assimilation beruhende chemische Umwandlung hervorgerufen werden, sind ungefähr 30 mal stärker für O als für CO_2. Die Gase der Respiration oder Assimilation wandern zuerst in das Innere der Zelle, dann in die Hohlräume, im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzel ihrer Dichtigkeiten (vgl. **89**. II. 850). (Annales des Sciences naturelles. Botanique [8.] **19**. 35; NRd. **4**. 550—53. 26/10.) SACHSSE.

A. Müntz, *Über die Rolle des Ammoniaks bei der Ernährung höherer Gewächse.* Nachdem eine lange Zeit der Salpetersäure die Hauptrolle hierbei zugeschrieben, fängt man jetzt wieder an, dem Ammoniak eine gröfsere Bedeutung bei der Ernährung beizumessen. Um die Frage zu lösen, mufs man mit einem von Nitraten und nitrifizierenden Fermenten freien Boden arbeiten, welcher als einzigen Stickstoffdünger Ammoniaksalze enthält. Vf. hat diese Bedingungen herzustellen gesucht, indem er eine durch Auswaschen von Nitraten befreite und mit Ammonsulfat versetzte Erde bei 100° sterilisierte. Die Töpfe mit der Erde kommen dann in grofse Käfige, deren Wandungen teils aus Glas, zum Teil aus Leinwand bestanden, durch welche die Luft hindurch filtrieren sollte, um sie von Keimen zu befreien. Die Wandungen wurden mit Glycerin überzogen. Vor der Aussaat wurden die Körner kurze Zeit in sd. W. getaucht, um die an ihnen hängenden Keime zu töten. Alle diese Operationen wurden im geschlossenen Raume vorgenommen, dessen Atmosphäre möglichst gereinigt war. Vergleichsweise wurden andere ähnlich zubereitete Käfige aufgestellt, deren Erde etwas Nitrifikationsferment (in Gestalt von etwas Ackererde) hinzugefügt wurde. In letzterem hatte sich am Ende des Vers. reichlich Salpetersäure gebildet, in den Erden der sterilisierten Reihe war keine Spur davon zu finden. Die Verss. mit Mais, Saubohnen, Feldbohnen, Hanf ergaben reichliche Entwickelung und nach Analyse beträchtliche N-Aufnahme. Hieraus folgt, dafs die Wurzeln höherer Gewächse leicht ammoniakalischen N aufnehmen und verwerten können (vgl. die Arbeit von PIETSCH **87**. 1433. Der Ref.) (Cr. **109**. 646—48. [21/10.*].) SACHSSE.

Th. Bokorny, *Über die Kohlenstoffernährung der Pflanzen.* Wenn auch nachgewiesen worden ist, dafs nicht alle Pflanzen zur Kohlenstoffanreicherung notwendig der organ. Stoffe bedürfen, so ist damit noch nicht der Schlufs zulässig, dafs jene Pflanzen, für welche Entbehrlichkeit organischer Kohlenstoffnahrung nachgewiesen ist, solche, wenn sie geboten wird, unbenutzt lassen. Die Pilze brauchen organische Nahrung, und es liegen noch wenige Erfahrungen darüber vor, ob Pflanzen, die ohne organ. Nahrung gedeihen, nicht doch solche benutzen, wenn sie ihnen geboten wird; die Frage mufs aber bejaht werden. Es wäre ja auch eigentümlich, wenn Pflanzen, welche jene Synthese von CO_2 zu Kohlehydraten (**89**. II. 292) zu Wege bringen, nicht auch organische Nahrung verwenden können. Es besteht ein ununterbrochener

Zusammenhang zwischen Pilzen und grünen Pflanzen in dieser Hinsicht. Letztere zerlegen die CO_2 und verwerten auch zugeführte organische Substanz, die einen obligat, die anderen fakultativ. Im Reiche der Pilze ist CO_2 ausgeschlossen, als C-Quelle, und ausschliefsliche Nahrung sind organische Nährstoffe. Noch klarer wird der Übergang, wenn man die Natur der organischen Stoffe in Betracht zieht, die von Pilzen und grünen Pflanzen verarbeitet werden, denn sie grenzen an CO_2 einerseits, an die Baustoffe der Pflanzenzelle andererseits und füllen die Kluft zwischen CO_2 u. Zellsubstanz aus. Betrachtet man Stärke als das Endprod., so liegen eine Reihe organischer Stoffe zwischen CO_2 und dem Endprod., so z. B. eine Reihe Zuckerarten, aus denen die Pflanzen schliefslich Stärke bilden, ebenso verhalten sich Mannit u. Dulcit, wogegen Erythrit negative Resultate ergab. Glycerin vermag ebenfalls von einigen Pflanzen in Stärke umgebildet zu werden; Glykol wird von Spirogyren gleichfalls, Methylalkohol von Spirogyra, Cladophora etc. zur Stärkebild. benutzt. Grüne Pflanzenzellen haben demnach die Fähigkeit, aus organischen Verbb. von 1—6 C-Atomen ein Molekül Kohlehydrate (und bei Ggw. von Nitraten Eiweifsstoffe) zu bilden, wie die Pilze, nur nicht immer in so eminentem Mafse, wie diese. Jene vollbringen mit Leichtigkeit die gewaltige Synthese zu Kohlehydrat (**89**. II. 292), eine Arbeit, die kein Pilz jemals zu leisten vermag. (PZtg. **34**. 673—74. 6/11.) Prosk.

E. Bréal, *Fixierung von Stickstoff durch die Leguminosen*. Vf. hat seine Verss. (**88**. 1212) über die Bildung der Knöllchen durch Infektion mit dem Safte von Knöllchen anderer Pflanzen fortgesetzt. Zwei Bohnenkeimpflanzen wurden mit dem Safte von Cytisusknöllchen infiziert und dann in einen N-freien Boden gepflanzt. Die Vegetation war in der ersten Zeit, solange die Cotyledonen noch nicht erschöpft waren, eine sehr kräftige, dann trat Verlangsamung und schliefslich Wiedererholung und kräftiges Wachstum bis zur Reife ein. Die Wurzeln waren mit zahlreichen Knöllchen besetzt, und bei der Analyse zeigte sich, dafs die Pflanze 1,4872 g und die Erde (10 kg) 0,481 g, in Summa 1,9682 g Stickstoff gewonnen hatte. Rechnet man den Gewinn der Erde auf 1 ha um, so würde sich ein Gewinn von 98,31 kg N ergeben. Bei einem zweiten Vers. wurde im Oktober eine mit Knöllchen besetzte Luzernewurzel in 4 kg Sandboden gepflanzt. Zum Frühjahr schlug dieselbe aus und entwickelte sich zu einer kräftigen Pflanze, von welcher im Juni, August und Oktober drei Ernten gewonnen wurden, von welchen Frischgewicht, Trockengewicht und N bestimmt wurden. Schliefslich wurde auch noch die Wurzel, soweit sie sich aus dem Boden herausheben liefs, untersucht. Der N-Gehalt der Erde, sowie der N-Gehalt der ausgelegten Wurzel war natürlich bekannt. Das Trockengewicht der letzteren, ursprünglich 2 g, hatte sich auf 97,8 g, und der N, ursprünglich 0,049 g, hatte sich auf 3,298 g gehoben, wobei sich in der Erde noch ein Plus von 2,46 g N ergab, d. h. der N hatte sich mehr als verdoppelt (2,1 g N zu Anfang, 4,56 g N am Ende). Der N-Gehalt der Erde bestand zum Teil aus untrennbaren Wurzelfragmenten. (Cr. **109**. 670—73. [28/10.*].) Sachsse.

John Berry Haycraft u. **Harold Scofield**, *Beitrag zur Farbenlehre der Galle*. Einer der wichtigsten Gallenfarbstoffe, das Bilirubin, hat eine orangerote Farbe und entsteht durch die Zers. von Hämoglobin. Durch Oxydation wird dasselbe in Biliverdin (grünes Pigment), Bilicyanin (blaues Pigment), dann in violette und rote Pigmente, schliefslich in ein gelbbraunes Pigment verwandelt, welches Vff. *Choletelin* nennen. Während die Überführung der Glieder dieser Bilirubin-Reihe durch Oxydation von einem in das andere leicht ist, ist bis jetzt noch kein Vers. gelungen, die höheren Glieder in die niederen zu reduzieren. Vff. haben nun beobachtet, dafs, wenn man Ochsengalle in ein hohes Gefäfs thut und dieselbe für einige Zeit darin stehen läfst, eine Farbenveränderung darin vorgeht. Hat man blaues Pigment, so verwandelt sich dasselbe in grünes und schliefslich in orangebraun, und dieses letztere Pigment kann wieder durch etwas Salpetersäure oxydiert werden. Es war nun von

Interesse, den Ursachen dieser Reduktionsprozesse nachzuforschen, wobei sich ergab, daſs Biliverdin seinen O ebenso leicht abgiebt, wie Oxyhämoglobin. Es wird in sterilisierten Gefäſsen zu Bilirubin aber nicht weiter reduziert. Diese Reduktion wird durch Licht, Fäulnis und den dicken Gallenschleim beschleunigt, wird aber verhindert, wenn man die Galle trocknet und in eine dunkle Metallkammer legt. Wenn Galle fault, oder nicht faulende Galle durch Kochen verändert ist, verschwindet das Bilirubin schlieſslich, und die GMELIN'sche Rk. liefert kein Farbenspiel. Der Überrest enthält einen braunen Farbstoff, welcher keinen Absorptionsstreifen zeigt und sich von Hydrobilirubin durch seine Löslichkeit unterscheidet, er ist unl. in Ä., aber ll. in A. Die Reduktion von Biliverdin zu Bilirubin ist also nicht, wie COPEMAN und WINSTON gemeint haben, ausschlieſslich durch Fäulnis verursacht, letztere wirkt beschleunigend, aber die Galle erleidet dieselbe Veränderung auch in sterilisierten Gefäſsen. Die Galle wird auf dieselbe Weise reduziert, wie eine Lsg. von Oxyhämoglobin, dies geht in der Gallenblase langsam vor sich, und wenn Farbstoff für längere Zeit anwesend ist, wie bei pigmentierten Gallensteinen, so besteht derselbe immer aus Bilirubin, sowohl beim Menschen als beim Ochsen.

Kommt Bilirubin mit der Atmosphäre in Berührung, so verwandelt es sich unter normalen Verhältnissen nicht in Biliverdin, doch geschieht dies nach Zusatz von Ätznatron oder bei normaler Rk. durch Ozon oder nascierenden Sauerstoff. Umgekehrt kann Biliverdin oder Bilicyanin durch Schwefelammonium wieder zu Bilirubin reduziert werden. (Z. **14**. 173—81. 5/11. [3/8.] Edinburgh. Physiol. Labor. d. Univ.) SACHSSE.

A. Wynter Blyth, *Versuche über den Nährwert des Weizenmehls.* Vf. lebte 28 Tage lang von destilliertem W. und ungereinigtem Mehle (mit Kleie). Die Versuchszeit zerfiel in drei Abschnitte: Eine Periode von 8 Tagen, während welcher eine ungenügende Menge (453,59 g) Mehl genossen wurde, eine Periode mit 566,98 g und eine Periode mit 793,77 g Mehl pro Tag. Am Ende der ersten Periode mit unzureichender Nahrung war ein Gewichtsverlust von 7 Pfd. eingetreten, während der zweiten ein weiterer Verlust von 3 Pfd., dagegen hörte während der dritten Periode der Gewichtsverlust auf, und es trat sogar eine geringe Zunahme ein. Besonderre Störungen des Befindens traten nicht ein, doch war das Aussehen gegen Ende des Vers. kein besonderes. Aus dem Vergleiche der eingeführten Nahrung und der Ausscheidung ergab sich folgendes: In der ersten Periode waren 82,6 % der Trockensubstanz assimiliert, vom Fett waren 69 % verschwunden, während vom N 2,2 g mehr ausgeschieden als eingeführt wurden. Phosphorsäure zeigte Gleichgewicht, Salze wurden mehr ausgeschieden als eingenommen, ebenso Schwefel u. Chlor. In der zweiten Periode wurden 84,3 % Trockensubstanz verdaut, 77,7 % des Fettes erschien nicht wieder, N und P_2O_5 waren im Gleichgewichte, Salze wurden etwas zurückgehalten, S und Cl wurden ausgeschieden. In der dritten Periode wurde N zurückbehalten, die Phosphate waren im Gleichgewichte, 83,6% der Trockensubstanz wurden verdaut, aber nur 36 % des Fettes. S und Cl wurden wieder mehr ausgeschieden als eingenommen. Eine zweite Versuchsreihe an einer anderen Person angestellt, gab ähnliche Resultate. (NRd. **4**. 578—79. 9/11.) SACHSSE.

Catherine Schipiloff, *Untersuchung über die Verdauungsferments.* Die rohen Nahrungsmittel, wie sie hauptsächlich die Tiere, zum Teil auch der Mensch genieſst, enthalten gewisse Fermente. Dasselbe kann auch in gekochten Nahrungsmitteln eintreten, nachdem dieselben Bakterien als Nährboden gedient haben. Diese Fermente können der Ernährung des Tieres schaden, entweder indem sie die normalen Verdauungsvorgänge allzusehr beschleunigen, oder indem sie zahlreiche sekundäre Zers. hervorrufen. Vf. sucht nun die Frage zu entscheiden, was aus diesen Fermenten in dem Magen des Tieres wird, und prüft zu diesem Zwecke die Einw. des Pepsins auf verschiedene Fermente tierischen oder pflanzlichen Ursprunges. Die Untersa. ist

deshalb schwierig, weil in derselben Fl. die Wirkung des Pepsins auf das Ferment und die Wirkung des Fermentes auf eine andere Substanz geprüft werden soll. Dies kann nur auf die Weise ausgeführt werden, daſs man ein Mittel findet, um die Wirkung des Pepsins auf jene andere Substanz aufzuheben. Verändert sich dieselbe dann trotzdem, so kann dies nur die Folge des Fermentes sein, welches trotz der Anwesenheit des Pepsins seine Fermentkraft nicht verloren hat. Unter den vielen Substanzen, welche Vf. aus diesem Grunde auf ihr Verhalten gegen Pepsin geprüft hat, waren nur zwei geeignet, zu der weiteren Untersuchung zu dienen: Galle und ein Infus von Sarsaparillenwurzel. Es wurde nun zunächst die Wirkung des Pepsins auf Diastase geprüft, welche weder von Galle, noch von Sarsaparille verändert wird. Von vier Fll. enthielt die eine Diastase und aktives Pepsin, die zweite Diastase und gekochtes Pepsin, die dritte Diastase, Sarsaparille und aktives Pepsin, die vierte Diastase, einige Tropfen Galle und Pepsin. Wirkung auf Stärke trat nur in den letzten Fll. hervor, folglich hebt Pepsin die Wirkung der Diastase auf. Derselbe Einfluſs wird von dem Pepsin auch auf Emulsin und Papaïn ausgeübt.

Weitere Unterss. bezogen sich nunmehr auf zwei aus Leber und Niere dargestellte hydrolytische Fermente, welche Fibrin und Albumin, namentlich in schwach alkal. Fl. l. und von Pepsin und Pankreatin bestimmt verschieden sind. Auch diese beiden Fermente wurden von Pepsin zerstört, u. das Gleiche gilt endlich letztens von einem aus Bakterien ausgezogenen Fermente. (AGen. [3.] **22**. 185—213. Sept.) Sa.

Rudolf Cohn, *Über das Verhalten des salzsauren Tyrosinäthyläthers im tierischen Stoffwechsel.* Die Frage nach dem Schicksale der aromatischen Gruppen, welche bei der Zers. des resorbierten Eiweifs in den Organen frei werden, hat man versucht, durch Fütterung von Tieren mit reinem Tyrosin zur Entscheidung zu bringen, wobei sich ergab, daſs dasselbe fast spurlos verschwindet. Man hat zwar danach eine geringe Vermehrung des Phenols und der aromatischen Oxysäuren nachweisen können, indessen entstehen dieselben durch Fäulnis aus dem Tyrosin schon im Darme, und es bleibt auffallend, daſs selbst nach Darreichung groſser Tyrosinmengen nur geringe Mengen von Phenol und Oxysäuren im Urin auftreten, der bei weitem gröſste Teil des Tyrosins aber verloren scheint. Bei dem Miſserfolge aller Verss., das Schicksal des Tyrosins im normalen Stoffwechsel aufzudecken, lieſse sich vielleicht denken, daſs man eher zum Ziele käme, wenn man statt des wl. Tyrosins, welches infolge dessen nur schwer resorbiert wird, eine leichter l. Tyrosinverb. anwendete, und von diesem Gesichtspunkte aus hat bereits Schotten vor mehreren Jahren einen Vers. mit tyrosinschwefelsaurem Kali gemacht. Vf. wendet zu gleichem Zwecke den salzsauren Äthyläther des Tyrosins an, welcher einerseits, mit Umgehung des Darmes, die subkutane und intravenöse Einführung des Tyrosins gestattet, andererseits vor der Tyrosinschwefelsäure den Vorzug zu besitzen scheint, daſs der mit dem Tyrosin verbundene organische Atomkomplex im Organismus durch Oxydation leicht zerstört werden kann, so daſs ersteres im freien Zustande zur Wirkung kommt.

Die ersten Versuche wurden an Kaninchen angestellt, welchen der Tyrosinäther subkutan injiziert wurde. Indes erwies sich diese Substanz, auf diese Weise angewandt, intensiv giftig, denn alle Tiere waren am nächsten Tage tot. Viel besser vertragen die Tiere intravenöse Injektion, sie bekamen zwar regelmäſsig Albuminurie und zahlreiche Harncylinder, indessen gingen diese Erscheinungen nach dem Aussetzen der Einspritzungen wieder vorüber. In beiden Fällen konnten im Harn weder Tyrosin, noch bestimmte Abkömmlinge desselben nachgewiesen werden. Das Tyrosin war spurlos verschwunden. Jedenfalls muſs aus diesen Verss. indirekt geschlossen werden, daſs die sonst öfter bei Kaninchen nach Tyrosinfütterung gefundene Vermehrung der aromatischen Oxysäuren und des Phenols einer schon im Darme durch Fäulnis vor sich gehenden Abspaltung ihre Entstehung verdankt, und daſs die tierischen Gewebe einer solchen Einw. auf das Tyrosin nicht fähig sind.

Hunde vertragen dagegen den Tyrosinäther sowohl subkutan als intravenös sehr gut, letzteres selbst in einmaligen Dosen zu 10 g in ca. 60 ccm W. gelöst. Bei der Unters. des Harns wurde aufser auf die Anwesenheit von Phenol, Oxysäuren etc. auch auf die Möglichkeit der Bild. eines Oxyphenylharnstoffes geachtet. Um die Bildung des gewöhnlichen Harnstoffes möglichst zu beschränken und dadurch die Erkennung des vermuteten Oxyphenylharnstoffes zu erleichtern, wurde der Hund ausschliefslich mit Brot und Milch ernährt. Indes liefsen sich im Harn dieser Tiere keine Substanzen nachweisen, welche mit dem eingeführten Tyrosin in Beziehung gebracht werden konnten, und das gleiche Resultat ergab sich, als den Hunden bei Ernährung mit reinem Fleische der Tyrosinäther direkt in die Venen gespritzt wurde. In Übereinstimmung mit den Resultaten von BAAS scheint auch die Hippursäurebildung mit dem Tyrosin nichts zu thun zu haben. Ebenso wenig konnte aus den Fäces der Hunde Tyrosin oder unveränderter Tyrosinäther gewonnen werden, wonach auch eine Ausscheidung desselben auf die Darmoberfläche nicht in Betracht kommt.

Aus verschiedenen Umständen kann man schliefsen, dafs unter normalen Verhältnissen in der Leber die Umsetzung des Tyrosins stattfindet. Vf. hat daher bei einigen Verss. auch sein Augenmerk auf die Leber gerichtet. Es war denkbar, dafs nach Tyrosineinspritzungen entweder das Tyrosin als solches durch die Galle ausgeschieden wird oder dafs sich in ihr Umwandlungsprodd. desselben finden. Um der Entscheidung dieser Fragen näher zu treten, legte Vf. einem Hunde eine Gallenfistel an. Nach subkutaner Injektion des Tyrosinäthers liefs sich in der Galle aber weder Tyrosin, noch ein näheres Umwandlungsprod. desselben auffinden. Es scheint somit nach allen diesen Verss., dafs das Tyrosin und mit ihm sein aromatischer Atomkomplex einer vollständigen Zerstörung im Organismus anheimfällt. (Z. **14**. 189—202. 5/11. [13/8.] Königsberg i. Pr. Labor. f. med. Chem.) SACHSSE.

Rudolf Cohn, *Über das Auftreten von Benzamid im Harn nach Darreichung von Benzaldehyd.* In dem Harn eines Hundes, welcher täglich 10 g reinen Benzaldehyd, auf drei Portionen verteilt, in Kapseln innerlich erhielt, konnte Vf. eine Substanz auffinden, welche nach dem Resultate der Analysen und von Spaltungsversuchen *Benzamid* war. Dafs dasselbe sich nicht erst nachträglich beim Eindampfen des gewöhnlich stark ammoniakalisch reagierenden Harns aus benzoësaurem Ammoniak gebildet haben konnte, wies Vf. dadurch nach, dafs er die 24stündige Harnmenge eines normalen Hundes, mit 6 g in $(NH_4)_2CO_3$ gelöster Benzoësäure versetzt, abdampfte. Es liefs sich in diesem Falle keine Spur von Benzamid nachweisen. Jedenfalls kann nach diesen Verss. nicht bezweifelt werden, dafs der Tierkörper im Stande ist, aus eingeführtem Benzaldehyd Benzamid zu bilden, wenn gleich diese Bildung nur in geringem Umfange statt hat, da man nach Einführung von 100 g Benzaldehyd nur ca. 4 g Benzamid aus dem Harn gewinnen konnte. Die Bildung von Benzamid aus Benzaldehyd kann wohl nur so erklärt werden, dafs der letztere zu Benzoësäure oxydiert wird, im Körper mit NH_3 zusammentrifft und unter Abspaltung von H_2O Benzamid bildet. Diese Anhydridbildung findet ein Analogon in der Entstehung von Harnstoff aus $(NH_4)_2CO_3$. Um einen ferneren Beweis für die Entstehung des Benzamids durch Anhydridbildung zu liefern, fütterte Vf. einen Hund mit benzoësaurem Ammoniak, konnte aber im Harn nur sehr wenig Benzamid auffinden, während die Hippursäure reichlich vermehrt war. Im Stoffwechsel des Kaninchens bildet sich unter diesen Umständen kein Benzamid. (Z. **14**. 203—8. 5/11. [13/8.] Königsberg i. Pr. Laborat. für med. Chem.) SACHSSE.

Ernst Spilker, *Über den Einfluſs der Alkalien auf den Stoffwechsel, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäure.* Essigsaures Natron in grofsen Dosen bewirkte beim Menschen eine Verminderung der Harnsäurebild. um 18%, die nicht oder nur zum kleinsten Teile auf eine Verminderung des Eiweifszerfalles zurückgeführt werden kann, und eine Steigerung der D. des Harns infolge des Überganges

des Natriumcarbonates in denselben. Beim Hunde war mit essigsaurem Natrium im Stickstoffgleichgewichte eine Steigerung der Harnsäureausscheidung beobachtet worden und damit auch eine solche der Diurese. (Diss. Berlin. [18/5.]. Lab. d. Pathol. Inst. Prof. SALKOWSKI.) PROSKAUER.

Georg Falkson, *Zur physiologischen Wirkung des Isatropylcocaïns.* Bei Kaltblütern wirkt das Isatropylcocaïn verlangsamend auf die Herzthätigkeit; das Herz bleibt in der Diastole stehen; bei Warmblütern wirkt es auf das Zentralnervensystem: Parese der hinteren, dann der vorderen Extremitäten, allgemeine Konvulsionen, unregelmäfsige Herzaktion. Kleine Dosen (0,05 pro kg) führen zuerst bei geringer Herabsetzung des Blutdruckes zu einer mäfsigen Erhöhung der Pulsfrequenz; in dem Stadium der Beschleunigung ist der Puls meist unregelmäfsig aussetzend. Dann folgt Verlangsamung, wobei der Blutdruck sinkt. Bei gröfseren Dosen (0,1 pro kg) sinkt der Blutdruck tiefer. Der Gebrauch des Cocaïn. naturale soll nach dem Vf. zu Gunsten des synthetisch dargestellten möglichst eingeschränkt werden. Wenn auch die beim Gebrauche des ersteren beobachteten Vergiftungserscheinungen nicht einzig und allein auf den Gehalt an Isatropylcocaïn zu schieben sind, so läfst sich aus der Ähnlichkeit dieser Erscheinungen beim Menschen mit den an Tieren beobachteten doch annehmen, dafs bei manchen Präparaten ein Teil der Wirk. vom Isatropylcocaïn herrührt. (Diss. Berlin. [13/7.] Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

R. H. Chittenden, *Der Einfluſs von Urethan, Paraldehyd, Antipyrin und Antifebrin auf den Eiweifsumsatz.* Die in Gemeinschaft mit WASHBURN an einem Manne ausgeführten Verss. mit Urethan ergaben eine Verminderung der N- und S-Ausscheidung, woraus eine Herabsetzung des Eiweifsumsatzes gefolgert wird. Eine hypnotische Wirk. wurde nicht beobachtet. Der Paraldehyd beeinflufst nach einem Vers. an einem Hunde, von DOCKENDORFF ausgeführt den Eiweifsumsatz nicht. Antipyrin setzt (nach Verss. von ADAMS an einem Menschen) den Eiweifsumsatz ein wenig herab; dann stieg der Eiweifsverbrauch wieder an und überholte in der letzten Nachperiode denjenigen der Vorperiode bedeutend. Auch die Harnsäuremenge war an den Antipyrintagen etwas vermindert: 0,56, resp. 0,47 gegenüber 0,59, 0,58, 0,54 ohne Antipyrin. Antifebrin hat (nach Verss. von TAYLOR) auf den Eiweifsumsatz so gut wie gar keinen Einfluſs, dagegen ging die Harnsäureausscheidung an den Antifebrintagen auf je 0,63 und 0,57 g herunter, während sie ohne Antifebrin 0,74, 0,70 und 0,64 g betrug. (Sheffield Sc. School of Yale Univers. **3**. 39. Physiol. Chem. Lab.; Cm. **27**. 772. 26/10.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Bruno Mester, *Beiträge zur Kenntnis der Cystinurie.* Als nächste Aufgabe für ein eingehendes Studium des vorliegenden Falles (Cystinurie mit Steinbildung) mufste die Auswahl einer passenden Methode zur Bestimmung der täglichen Cystinausscheidung gelten. Zu diesem Zwecke sind von verschiedenen Autoren eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, von denen indes von vornherein diejenigen auszuschliefsen sind, welche einseitig auf das Sediment Rücksicht nehmen in der Voraussetzung, dafs ihm gegenüber die Menge des im Harne in Lsg. vorhandenen Cystins erheblich an Bedeutung nachsteht. Die Unzulässigkeit dieser Voraussetzung geht schon aus den Verss. von TOEL und NIEMANN hervor, wird aber auch durch einen Vers. des Vf.'s über die Löslichkeit des Cystins im Harne bestätigt. Bei demselben wurden 400 ccm frischen, normalen Harns mit 220 mg reinen Cystins versetzt, die sich nach kurzer Zeit auf dem Wasserbade l. Das auf Zusatz von Essigsäure aus dem Harne ausfallende Sediment enthielt nur 9 mg Cystin, so dafs pro Liter Harn 0,525 g Cystin in Lsg. vorhanden waren. Durch dieses Resultat

ergiebt sich auch die Unanwendbarkeit der Methode von LÖBISCH zur Cystinbestimmung, welche auf der Ausscheidung des Cystins durch Essigsäure beruht. Auch von der Cystinbestimmung mittels des Polarimeters mufste Abstand genommen werden, da die Cystinmengen im Harne doch nicht grofs genug sind, als dafs im Vergleiche zu ihr die unvermeidlichen Fehler des Verfahrens belanglos wären. Ebensowenig empfahl sich die von STADTHAGEN angewandte Methode zur Nachahmung, deren Unzulässigkeit von BAUMANN und GOLDMANN gezeigt worden ist. Was endlich die Benzoylchloridmethode der letztgenannten Autoren anlangt, so ist dieselbe zu einer exakten quantitativen Bestimmung vor der Hand ebenfalls nicht geeignet. Die Ausbeute an Benzoylcystin ist zwar sehr befriedigend, aber nicht quantitativ und in ihrer Ergiebigkeit wechselnd. Von wesentlichem Einflusse auf das Ergebnis hat sich bei der Darst. des Benzoylcystins der Umstand erwiesen, ob es gleich von Anfang an gelingt, die erforderlichen Mischungsverhältnisse zu treffen. Ein erheblicher Überschufs an Benzoylchlorid ist dabei ebenso zu vermeiden, wie ein Mangel an Natronlauge, deren notwendige Menge, mindestens die Siebenfache vom Benzoylchlorid, am besten auf einmal zugesetzt wird. Mangels einer besseren Methode kehrte daher Vf. zu der Bestimmung des im Cystinharne vorhandenen, nichtoxydierten Schwefels zurück. Hierbei kommen aufser dem Cystin auch die normaler Weise vorhandenen Mengen nichtoxydierten Schwefels in betracht, die vom Cystin nicht getrennt werden können und daher nach einem Mittelwert abzuziehen sind.

Nach drei mit dieser Methode ausgeführten S-Bestimmungen im Cystinharne betrug der nichtoxydierte Schwefel, ausgedrückt in % vom Gesamtschwefel im Mittel 45,2%, während diese Menge im normalen Harne nach den bisherigen Unterss. nur ca. 15% ausmacht. Die erwähnten Bestimmungen wurden vorgenommen, während der Patient die gewöhnliche gemischte, an Kohlehydraten ziemlich reiche Kost erhielt. Da es wahrscheinlich ist, dafs die Art der Ernährung auf den Grad von Cystinurie von Einfluss ist, und dafs insbesondere die einzelnen Eiweifskörper sich bei der Cystinbildung verschieden verhalten, so schien es angebracht, eine gröfsere Reihe von Verss. über die Abhängigkeit der Cystinausscheidung von der Art der Ernährung vorzunehmen. Ein Einfluss der letzteren auf die Cystinurie läfst sich in der That nicht verkennen, insbesondere ist die Ausscheidung des nichtoxydierten Schwefels bei der Pflanzenkost verhältnismäfsig gröfser als bei der ausschliefslichen Fleischnahrung, allein dieser Einfluss findet bei weitem nicht in dem Sinne statt, dafs gewisse Nahrungsmittel im stande wären, die Cystinausscheidung erheblich zu verringern. Die Wirkung der Diät äufsert sich vielmehr ähnlich wie bei dem normalen Individuum: absolute Zunahme des Schwefels in beiderlei Form infolge von Fleischnahrung, absolute Abnahme desselben, entsprechend der unvollkommenen Ausnutzung der Nahrung im Darme, bei der vegetabilischen Diät.

Es schlossen sich an einige Verss. über die Wirkung des A. auf die Cystinausscheidung. Die Vermutung, nach Verabreichung desselben die Cystinurie verstärkt zu sehen, fand sich indes nicht bestätigt. Die absolute Menge des nichtoxydierten Schwefels war an den beiden ersten Tagen des Alkoholgenusses (Landwein und Cognac) geringer als an den folgenden, entsprechend der überhaupt verminderten Menge des Gesamtschwefels. Das Verhältnis zwischen oxydiertem und nichtoxydiertem Schwefel erschien dagegen so gut wie unverändert, an den letzten Tagen des Alkoholgenusses sogar zu Ungunsten des nichtoxydierten Schwefels verschoben.

Für die Frage der Cystinurie war es ferner nicht ohne Interesse, zu erfahren, welchen Einfluss die Eingabe von Schwefel in Substanz haben würde, ob es möglich wäre, die ohnehin schon auf Kosten der Schwefelsäure vermehrte Ausscheidung von nichtoxydiertem Schwefel durch eine direkte Zufuhr von Schwefel noch weiter zu steigern. Der Harn enthielt nach Einnahme von Schwefel (Lac sulfuris) Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Salz. Der Erfolg war insofern ein paradoxer,

als die Zunahme der Schwefelsäure stets gröfser war als die des gesamten Schwefels, während es umgekehrt hätte der Fall sein müssen. Dieser Widerspruch löst sich aber auf einfache Art, wenn man die Abnahme der Mengen des nichtoxydierten Schwefels berücksichtigt und annimmt, dafs unter der Einw. des Schwefels die Bedingungen für die Cystinbildung, überhaupt die Verhältnisse der Schwefelausfuhr im Harne, sich verändert und mehr denen des normalen Menschen sich genähert haben. Eines Blasenkatarrhs wegen, der bei dem Patienten sich verschlimmert hatte, andererseits auch, weil durch die Entdeckung der Ptomaine im Harne die Aufmerksamkeit inzwischen ganz besonders auf die Fäulnisvorgänge im Darme gelenkt wurde, schlofs sich hieran ein Vers. mit Verabreichung von Salol, von welchem indes ein günstiger Einfluſs nicht konstatiert werden konnte.

Um nach der gewählten Methode (Bestimmung des nichtoxydierten Schwefels) die Cystinmengen zu finden, mufs der Teil des Schwefels, der auch im normalen Harne in nichtoxydierter Form auftritt, abgezogen werden. Da diesbezügliche Analysen nicht gerade zahlreich sind, so hat Vf. selbst noch eine gröfsere Anzahl derartige Bestimmungen an gesunden Menschen vorgenommen. Aus denselben, an neun verschiedenen Individuen vorgenommen, ergiebt sich als Durchschnittszahl für den nichtoxydierten Schwefel 18,1% vom Gesamtschwefel. Berücksichtigt man dabei noch die Angaben von SALKOWSKI, STADTHAGEN u. a., so sinkt die Zahl auf 17,2%. Diese 17,2% würden beim Cystinharne von dem oben berechneten 45,7% (oben nur 45,2% der Ref.) abzuziehen sein, und es würden dann durchschnittlich 28,5% vom Gesamtschwefel in Form von Cystin ausgeschieden, woraus folgt, dafs täglich im Harne 1,0 g Cystin enthalten waren. Die Menge der Schwefelsäure zeigte sich dagegen vermindert, wie schon von anderen bei Cystinurie beobachtet worden ist.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch das Ergebnis der Eingabe von Schwefel in Substanz bei dem Cystinpatienten. Unter dem Einflusse desselben liefs sich nicht nur nicht eine Zunahme, sondern im Gegenteil eine Verminderung in der Ausfuhr des nichtoxydierten Schwefels und eine Vermehrung der Schwefelsäure beobachten, die zum Teil durch eine Abnahme der Cystinurie bedingt war. Hierdurch wurde die Aufmerksamkeit, gemäfs der bekannten Anwendung des Schwefels als Laxans auf den Darm gelenkt, wo vielleicht die Bedingungen für die Cystinbildung zu suchen sind. Eine angeborene Familiendisposition läfst sich für Cystinurie für eine Anzahl von Fällen nicht in Abrede stellen, doch ist die Heredität derselben sehr fraglich. Über die Art und Weise, wie es im Organismus zur Cystinbildung kommen kann, bieten sich der Spekulation mehrere Möglichkeiten dar. Es kann sich bei der Cystinurie um das Auftreten eines neuen chemischen Körpers handeln, der, ohne die übrigen Prodd. des Stoffwechsels zu beeinflussen, durch einen gesteigerten Zerfall von Eiweifs entsteht, oder das Cystin kann als Stellvertreter eines anderen S-haltigen Stoffwechselprodd. (z. B. Taurin) auftreten u. s. w. Entscheiden lassen sich diese Fragen nur, wenn es möglich sein wird, das Cystin unabhängig von anderen S-Verbb. quantitativ zu bestimmen. In wieweit man die Cystinurie als eine Folge einer besonderen Infektion des Darmes ansehen darf, wird das Ergebnis von Verss. lehren, welche, bereits begonnen, den Zweck haben, die Cystinurie experimentell zu übertragen.

Das Auftreten von Merkaptursäuren beim Hunde nach Fütterung von Brombenzol brachte BAUMANN auf den Gedanken, auch beim Cystinpatienten ähnliche Verhältnisse durch die Eingabe dieser Substanz zu schaffen, also das wl. Cystin in jene ll. Verbb. überzuführen, die als substituierte Cystine anzusehen sind. Es würde dann möglich sein, die durch Abscheidung des Cystins hervorgerufenen Beschwerden zu verhüten. Der Vers. fiel indes negativ aus. Im Anschluſs hieran wurden vom Vf. analoge Verss. am normalen Individuum angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob überhaupt, und in welchem Maſse eine Merkaptursäurebildung stattfindet. Aus den diesbezüglichen, mit Darreichung von Brombenzol verbundenen Verss. dürfte

indes zu schliefsen sein, dafs im menschlichen Organismus nicht in derselben Weise wie beim Hunde die Bedingungen für die Bildung der Merkaptursäuren gegeben sind. Besonders auffallen mufs dies bei dem Cystinpatienten, da doch gerade bei ihm durch die Anwesenheit des Cystins die Gelegenheit zur Entstehung der Merkaptursäuren ausnehmend günstig erschien. Eine Erklärung dieses Befundes läfst sich zur Zeit nicht geben, immerhin mag daran erinnert werden, dafs im Hundeharn die Merkaptursäuren nicht als solche vorhanden sind, sondern durch Spaltung aus noch unbekannten Verbb. erhalten werden, dafs sie ferner dem Cystin nahe verwandt, doch Substitutionsprodd. des Cysteïns, nicht des Cystins vorstellen. Trotz ihrer nahen Beziehungen zu einander sind also die zum Auftreten der Merkaptursäuren beim Hunde einerseits, des Cystins beim Menschen andererseits führenden Verhältnisse nicht bei beiden gleich. (Z. **14**. 109—50. 5/11. [Juli]. Freiburg i. B.) SACHSSE.

V. Storch, *Untersuchungen über die Umbildung der Milch bei der Eutertuberkulose.* Vf. untersuchte die Milch der erkrankten Drüsen und verglich die Ergebnisse mit denen bei Milch der gesund gebliebenen Drüsen. Die Milch der kranken Drüsen wurde fettärmer, wasserreicher, die der gesunden an Fett und festen Substanzen reicher; der Milchzucker nahm in beiden Fällen ab, in den gesunden Drüsen unter Zunahme des Fettgehaltes. Zum Schlufs wurden die Sekrete der kranken Drüsen dem Blutserum sehr ähnlich, wenn nicht mit ihm identisch; ihre Eiweifsstoffe bestanden aus Paraglobulin und Albumin, die der gesunden Drüsen aus Caseïn und Albumin. Wahrscheinlich ist das Globulin des Blutes die Quelle der Caseïn- und Fettbildung der Milch. Der Milchzucker wird in den Drüsen selbst gebildet und rührt wie das Albumin der Milch wahrscheinlich von dem Serumalbumin her. (Tidsskrift for Landoekonomi **8**. 535; ChZ. **13**. Ref. 287.) BODLÄNDER.

C. Binz, *Narkotische Wirkungen von Hydroxylamin und Natriumnitrit.* Was Vf. bisher (**88**. 1103) über die Wirkungen von Hydroxylamin und Natriumnitrit veröffentlicht hat, steht im Zusammenhange mit dem, was man toxikologisch und therapeutisch über einige Halogenverbb. ermittelt hat. Die Zahl der letzteren, welche lähmend auf die Nervenzentren des Warmblüters wirken, ist in neuester Zeit vermehrt worden durch das Fluornatrium (vgl. **89**. I. 692). Ein Unterschied besteht nur in der Deutung. Während von anderer Seite die betreffenden Halogensäuren als zellenlähmende Substanz angesehen werden, vermutet Vf., dafs noch eine weitere Zerlegung der beiden Halogensäuren HJ und HBr durch das lebende Eiweifs stattfinden kann. Bei dem Hydroxylamin zeigte sich ebenfalls eine ausgesprochen lähmende Wirkung auf die Zentren, die mit Wahrscheinlichkeit nur von entstehender salpetriger Säure herrühren konnte, welche sich in der That auch im Blute der Tiere nachweisen liefs. Gegen die Schlüsse des Vf.'s hat LEWIN (**89**. II. 604) Einspruch erhoben, indem er die Wirkung des Hydroxylamins bez. der damit entstehenden salpetrigen Säure auf Blutveränderungen zurückführen will. Vf. weist die Unrichtigkeit dieser Auffassung durch Verss. mit entbluteten Fröschen zurück. Auch den weiteren Schlufs LEWIN's, dafs es der status nascendi der salpetrigen Säure sei, der für die zeitliche und quantitative Wirkungsdifferenz zwischen eingeführtem Nitrit und Hydroxylamin verantwortlich gemacht werden müsse, weist Vf. zurück, wobei er sich zum Teil mit auf die Erörterungen von FALK (**89**. II. 604) bezieht. (VAr. **118**. 121—36.) SACHSSE.

William B. Hills, *Einige bei Arsenikvergiftungen entstehende Fragen.* Die im Magendarmkanal gefundenen Mengen Arsenik stellen nur die Menge Arsenik dar, die nach dem Ausbrechen und der Absorption darin geblieben sind; es kann vorkommen, dafs man, obgleich der Tod infolge von Arsenikvergiftung eintrat, keine Spur von dem Metall in dem Magen und den Eingeweiden auffand, weil alles teils ausgebrochen, teils resorbiert war. Die Frage, ob das Arsenik vor oder nach dem Tode in den Körper gebracht war, läfst sich nicht entscheiden, weil auch im letzteren

Falle das Arsenik durch Diffusion bis in die entferntesten Teile geführt wird. Selbst der Nachweis von Arsenik im Harn beweist nicht, dafs das Gift bei Lebzeiten in den Körper eingeführt sei. Ist Arsenik beim Eintritt des Todes im Körper zugegen, so kann es noch nach 15—20 Jahren, wiewohl in verminderter Menge, sicher nachgewiesen werden; aus dem lebenden Körper erfolgt die vollständige Ausscheidung des Arseniks erst nach länger als 14 Tagen. (Boston, Medical and Surg. Journ. 1889. **121**. 178; DCh. **4**. 345—46.) BODLÄNDER.

Herwig, *Ein Fall von Bromvergiftung.* Vf. beschreibt einen solchen Fall, der zum Tode des betreffenden Kindes führte, welchem — ohne ärztliche Verordnung — Kaliumbromid und Chlorwasser gegeben wurde. Das Rezept stammte aus einem alten Kalender. Der anatomische Befund der Leiche wird näher auseinander gesetzt. (Z. f. Med.-Beamte **2**. 217—22. Lehe in H.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

H. Weiske und **E. Flechsig,** *Kommt den in pflanzlichen Futtermitteln enthaltenen organischen Säuren eine den Kohlehydraten ähnliche eiweifssparende Wirkung zu?* Die Stärke und alle verdaulichen Kohlehydrate werden, soweit sie nicht im Organismus als Fett abgelagert werden, zu CO_2 und W. verbrannt, wobei sie den Eiweifszerfall zu verringern und die Fettabgabe vom Körper zu verhindern vermögen. Um nun zu prüfen, ob auch die in gewissen Futtermitteln unserer landwirtschaftlichen Haustiere bisweilen in gröfserer Menge vorkommende Essigsäure und Milchsäure eine den Kohlehydraten ähnliche eiweifssparende Wirkung besitzen, wurden die folgenden Verss. angestellt, bei welchen Kaninchen in ihrem Futter eine gewisse Menge von essigsauren und milchsauren Salzen dargereicht wurden. Aus denselben ging hervor, dafs die Beigabe einer gröfseren Menge von Milchsäure oder Essigsäure (4,3 g auf 1000 g Lebendgewicht), in Form von Salz zu einem Futter mit engem Nährstoffverhältnisse (1 : 3,7—1 : 3,8) verabreicht, keine den Kohlehydraten ähnliche eiweifssparende Wirkung, sondern eine Vermehrung des Stickstoffumsatzes verursacht, wogegen die Beigabe einer geringeren Menge Milchsäure (2,2 g auf 1000 g Lebendgewicht) eher eine Verminderung als eine Vermehrung des Eiweifszerfalles erkennen läfst. Da also die Wirkung der Milchsäure auf den N-Umsatz eine verschiedene zu sein schien, je nach der Menge derselben, so blieb auch nicht ausgeschlossen, dafs bei einer noch stärkeren Herabsetzung der Milchsäurebeigabe, als in der letzten Versuchsreihe, der N-Umsatz sogar deutlich vermindert werden kann. Um daher weiter zu prüfen, ob und in welcher Weise eine noch stärker verminderte Beigabe von Milchsäure, zu einem proteïnreichen Futter mit engem Nährstoffverhältnisse verabreicht, den N-Umsatz zu beeinflussen vermag, wurde ein weiterer Vers. mit einem Hammel angestellt. Es stellte sich dabei heraus, dafs die Beigabe von 60 g Milchsäure in Form des Kalksalzes (oder 1,4 g Milchsäure pro 1 kg Lebendgewicht) zu einem Futter, in welchem auf 1 Gewichtsteil verdauliches Proteïn ca. 3,4 Gewichtsteile N-freie Nährstoffe enthalten waren, einen nicht unwesentlichen Eiweifsansatz am Körper bewirkt hatte, und zwar dadurch, dafs sie den N-Umsatz verminderte. Eine Steigerung der Milchsäurebeigabe über die in dieser Periode verabreichte Menge bewirkte keinen stärkeren Eiweifsansatz am Körper des Versuchstieres, sondern eher eine Verminderung desselben.

Nach Feststellung dieser Resultate erschien es von Interesse, die Wirkung der Milchsäure mit derjenigen des Traubenzuckers zu vergleichen, wobei sich herausstellte, dafs die Beigabe von 60 g Traubenzucker pro Tag (oder 1,4 g pro 1 kg Lebendgewicht) zu einem Futter, in dem auf 1 Gewichtsteil verdauliches Proteïn circa 3,4 Gewichtsteile verdauliche N-freie Nährstoffe kommen, durch Verminderung des

N-Umsatzes eine Vermehrung des N-Ansatzes von durchschnittlich 1,26 g pro Tag bewirkt hatte. Das Resultat war also ein ganz ähnliches wie dasjenige, welches sich infolge der Beigabe einer gleichen Menge Milchsäure zu demselben Futter ergeben hatte. Ein Unterschied ergiebt sich aber insofern, als bei weiterer Erhöhung der Traubenzuckerbeigabe auch eine weitere Steigerung des Eiweifsansatzes am Körper des Versuchstieres eintritt, während bei gesteigerter Milchsäuregabe eher eine Verminderung wieder eintritt.

Um endlich auch bezüglich der Wirkung der Essigsäure zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen, wurde auch hier noch ein Fütterungsversuch mit einem Hammel durchgeführt. Es zeigte sich indes, dafs die Beigabe von 60 g Essigsäure in Form von Natriumacetat ganz anders wirkt, als diejenige von Milchsäure bei übrigens gleicher Fütterungsweise. Während erstere diuretisch wirkte und den N-Umsatz steigerte, verursachte letztere eine Verminderung desselben. Milchsäure und Essigsäure verhalten sich demnach in dieser Beziehung verschieden, während erstere in mäfsigen Mengen als Salz aufgenommen günstig zu wirken vermag, ist bezüglich der letzteren, unter übrigens ganz gleichen Verhältnissen, das Gegenteil zu beobachten. (JLw. **37**. 199—234. [März.] Bresl. Tierchem. Inst.) SACHSSE.

S. Gabriel, *Über den Nährwert verschiedener Eiweifskörper.* Bei der Bedeutung der Eiweifskörper als Nährstoffe ist die Frage naheliegend, ob der Verschiedenheit ihrer Zus. eine Ungleichheit ihres Nährwertes entspricht. Nach LIEBIG sollen die N-reichsten Proteïnkörper auch die wertvollsten sein, RITTHAUSEN bemifst dagegen den Wert nach ihrem Kohlenstoffgehalte. An einer experimentellen Begründung beider Ansichten fehlt es bisher, und Vf. hat daher auf Anregung von WEISKE die nachstehenden Verss. über den Nährwert verschiedener Eiweifskörper ausgeführt. Am reinsten wird die Wirkung derselben zum Ausdruck kommen, wenn sie neben Mineralstoffen und W. allein verfüttert werden könnten, doch ist dies Verfahren aus praktischen Gründen unthunlich. Vf. benutzte schliefslich einen Hammel, welcher neben reinem Eieralbumin, Caseïn oder Conglutin das dem Pflanzenfresser unentbehrliche Rauhfutter in Gestalt von sehr proteïnarmem Gerstenstroh erhielt. Das Conglutin wurde aus gelben Lupinen dargestellt. Da es von Interesse schien, die Wirkung der isolierten Eiweifskörper mit derjenigen zu vergleichen, welche die in den natürlichen Futtermitteln enthaltenen ausüben, so wurde den vorher genannten Substanzen noch Roggen, Erbsen und entfettetes Fleischmehl angereiht, und endlich erstreckte sich die Prüfung auch auf eine den Eiweifskörpern nahestehende Substanz, den Leim, in Form von Gelatine angewandt.

Die drei reinen Eiweifskörper brachten einen etwas verschiedenen Ansatz zuwege. Das Albumin behauptete den ersten Rang, etwas weniger günstig hatte das Caseïn gewirkt, der geringste Effekt wurde durch Conglutin erzielt. Doch sind die Differenzen so klein, dafs es dahingestellt bleiben mufs, ob ihnen eine bestimmte Bedeutung zukommt. Weit erheblichere Abweichungen zeigen die in den Futtermitteln enthaltenen Eiweifskörper. Der Roggen ist weit hinter der Wirkung der isolierten Eiweifskörper zurückgeblieben, das Fleischmehl übertrifft sie bedeutend, die Erbsen stehen in der Mitte und nähern sich in ihren Wirkungen den reinen Eiweifskörpern. Die Zahlen für die Leimfütterung zeigen ganz abnorme Schwankungen, was um so auffallender ist, wenn man bedenkt, dafs der Leim einen leicht resorbierbaren Körper darstellt; im Mittel weichen sie gegen die der Eiweifsperioden nicht erheblich ab. Die Verss. mit der Leimfütterung stehen überhaupt mit den bisherigen Versuchsresultaten in so grellem Widerspruch, dafs zur Aufklärung noch weitere Verss. in derselben Richtung unternommen werden müssen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dafs weder der Stickstoff, noch der Kohlenstoff einen Mafsstab für den Nährwert des Eiweifses abgiebt, dafs überhaupt eine Beziehung zwischen chemischer Zus. und Nährwert nicht erkennbar ist. Das Conglutin,

welches am meisten in seiner Zus. von den anderen Proteïnsubstanzen abweicht, kommt dem Caseïn und Albumin sehr nahe. Auffällig ist die Minderwertigkeit des Roggeneiweifses gegenüber den anderen Futtermitteln. Das Fleischmehl hat den Fleischansatz am meisten begünstigt. Die drei animalischen Eiweifskörper haben im allgemeinen günstiger gewirkt, als die drei vegetabilischen, aber erst weitere Verss. müssen entscheiden, ob hierin eine spezifische Verschiedenheit von tierischem und pflanzlichem Eiweifs zu erblicken ist. (JLw. **37**. 175—97. Septbr. [Januar.] Breslau.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Über das Auftreten zahlreicher Zeolithe in den Gneisen der Haute-Ariège.* Die Gneise und Glimmerschiefer dieses Gebietes gehören einer Granitkontaktzone an. Bei der Stadt Ax, sowie zwischen Arnave und Cazenave entwickelt sich Laumontit zwischen der Schieferung dieser metamorphen Gesteine in bis Zentimeter dicken krystallinischen Krusten, deren Aggregate senkrecht zur Grenzfläche orientiert sind; in Hohlräumen zeigt der Laumontit die Formen: 0P (001), ∞P (110); bei Arnave herrscht Stilbit ∞P$\bar{\infty}$ (100), ∞P∞ (010), 0P (001), +P ($\bar{1}$11), —P (111), dem isländischen ähnlich, vor. Er bildet strahlig-blättrig zusammengesetzte Krusten und ist zuweilen mit Heulandit vergesellschaftet, der kleine Kryställchen der Form: ∞P∞ (010), 0P (001), P$\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01) zeigt. Die metamorphen Schiefer des Col de Girabel (an der Westseite des Pic von St. Barthélemy) schliefsen Kryställchen von Apophyllit der Form: 0P (001) und ∞P (110) ein. (Cr. **109**. 719—20. [4/11.*].) SAUER.

G. Steinmann, *Über Schalen- und Kalksteinbildung.* Wenn man Eiweifs mit einem Kalksalze, etwa Chlorcalcium, zusammenbringt, so entstehen kleine runde kugelige Körper von kohlensaurem Kalk, und bei Anwendung gröfserer Mengen zusammenhängende Krusten, welche aus solchen kugeligen Aggregaten zusammengesetzt sind. Das Eiweifs wandelt sich dabei in eine dem Conchyolin ähnliche Modifikation um und färbt sich beim längeren Stehen bräunlich wie die Conchyolinmassen, welche die unbeschalten Teile vieler Mollusken überziehen. Die erhaltenen Körper von Calciumcarbonat sind den Kalkgebilden der Coccolithen der Meeresabsätze und der Molluskenschalen ähnlich, die ebenfalls aus äufserst kleinen Kalkspatkrystallen in verschiedenartiger Anordnung bestehen, welche zwischen conchyolinartige Substanz eingebettet sind und dadurch eine gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agenzien haben. Dadurch erklärt sich die Kalksteinbildung und, da auch l. Magnesiasalze sich ähnlich gegen Eiweifs verhalten, die Dolomitbildung auf dem Meeresboden leicht. — Die Bildung von Absätzen von Calciumcarbonat aus Chlorcalcium durch Eiweifs ohne Ggw. kohlensaurer Alkalien erklärt BAUMANN durch fermentative Prozesse im Eiweifs, die durch Mikroorganismen eingeleitet werden, und bei denen kohlensaures Ammon entsteht. (Ber. d. naturf. Ges. zu Freiberg i. Br. **4**. 188; ChZ. **13**. Rep. 290.) BODL.

K. Dalmer, *Erläuterungen zu Sektion Collmnitz.* (Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte d. Königr. Sachsen bearbeitet unter der Leitung von H. CREDNER.) Am Nordrande von Sachsen, bereits im kontinuierlichen Flachlande liegend, besteht Sektion Collmnitz in ihrer Westhälfte aus den horizontalen Ablagerungen einer sich weit ausdehnenden alten Elbaue (Kies, Lehm, Sand), während im Osten und Süden das alte Diluvialplateau in etwa 15 m höherem Niveau angrenzt. Dasselbe wird aus durch elbgebirgisches Geröllematerial gekennzeichneten altdiluvialen Schottern, sowie aus nur wenig entwickeltem Geschiebelehm als unteren Gliedern gebildet, über welche sich die charakteristische, allen kleineren und gröfseren Terrainunebenheiten sich anschmiegende Decke eines *ungeschichteten*, stets durch die Kantengeschiebe ausgezeichneten Sandes, des sogenannten Decksandes hinwegzieht. (ESa. 1889. 1—22.) SAUER.

Th. Siegert, *Erläuterungen zu Sektion Hirschstein.* (Geologische Spezialkarte des Kgr. Sachsen bearbeitet unter der Leitung von H. Credner.) Sektion Hirschstein, das Gebiet, unterhalb Meifsens umfassend, wird durch die Elbe fast genau in zwei Teile zerschnitten und setzt sich zusammen aus:

1. *der Gneisformation* mit normalen Biotitgneisen und untergeordneten Einlagerungen von hornblendeführendem Gneis und Amphibolit. Die Gneiskomplexe, welche vielfach von Ganggraniten u. Pegmatiten durchsetzt werden, stofsen in ihrem Streichen zum Teil rechtswinkelig am Granitmassive ab. — 2. *der Granitformation* — das Hauptgestein derselben, ein reiner Granitit mit viel Mikroklin und wenig Oligoklas, führt Bruchstücke von Gneis, die von einer grobpegmatitischen Zone umgeben sind, und geht in Amphibolgranit mit wechselnder, bald rein körniger, bald mehr porphyrischer Struktur und schwankender Zus. über. Zu den Ganggesteinen der Granitformation gehört der mikrogranitisch entwickelte Granophyr von Zadel. — 3. aus den zum Teil deckenförmige Ergüsse bildenden eigentlichen *Porphyren*; dieselben gliedern sich nach ihrem Alter und ihrer petrographischen Zus. — a. in die sog. Dobritzer Porphyre, an porphyrischen Einsprenglingen durchweg arme, plattige oder stängelig streifige, meist licht gestreifte Gesteine, welche, wie im Meifsner Gebiete, vielfach zu Porzellanerde (bei Baselitz) verwittern. — b. in Porphyrite mit accessor. Hornblende und sehr wechselndem Quarzgehalt, welcher Übergänge — c. zu dem sog. Zehrener Quarzporphyre, dem gewissermafsen sauersten Endgliede dieser Porphyritgruppe vermittelt. Der Zehrener P. ist reich an Krystallen, besonders an zuweilen 3 cm grofsen sanidinartig frischen Othoklasen, nicht selten zu Bavenoër Zwillingen verwachsen, u. an dihexaëdrischen Quarzen. — 4. *dem unteren Buntsandstein* mit dünnplattigen, rotbraunen, zuweilen gefleckten Sandsteinen, braunroten und grauen Schieferletten (mit Estheria minuta) und untergeordneten Konglomeraten — 5. *aus dem Oligocän* (Braunkohlenformation) — durch graue Thone und Sande mit Knollensteinen vertreten. — 6. aus dem nahezu die ganze Oberfläche des Gebietes überdeckenden *Diluvium*. Dasselbe zerfällt in altdiluviale Flufsschotter (des Elbgebietes) unter und in solche über dem Geschiebelehme (Eckhardtsberg), in Decksand, Löfs u. Löfssand. Von genetischem Interesse sind besonders die petrographisch und stratigraphisch engen Beziehungen zwischen normalem Löfs und dem Heidesand durch das Verbindungsglied des Löfssandes und diejenigen zwischen Heidesand und Decksand, welcher letzterer durch die viel bekannten Kantengeschiebe charakteristisch wird. Die *jungdiluvialen* Thalterrassen werden aus Sanden, Kiesen und Lehmen gebildet; dem *Alluvium* gehören Flugsandbildungen als aus den älteren Thalsanden aufgewehtes Material an, ferner die Auelehme und recenten Flufsschotterbildungen. (ESa. 1889. 1—43.) Sauer.

H. Klemm, *Erläuterungen zu Sektion Riesa-Strehla.* (Geologische Spezialkarte des Königr. Sachsen bearbeitet unter der Leitung von H. Credner.) Sektion Riesa-Strehla zerfällt in einen westlichen hügeligen Teil, gebildet von der diluvialen Hochfläche u. von dem in den Strehla'er Bergen, sowie einigen anderen Felskuppen dieselbe örtlich durchragenden älteren Gebirge, und in einen flachen, der recenten und altalluvialen Elbniederung angehörigen östlichen Teil.

Die *Granitgneise* des Strehlaer Gebirges bilden verschiedene Abänderungen; bemerkenswert ist an ihnen makroskopisch eine oft ausgeprägt stängelige Struktur, mikroskopisch eine meist nur bei echten Tiefengesteinen gleich häufig entwickelte Pegmatitstruktur (Miarolithstruktur Rosenbusch's). An diese Gesteine finden sich in der Beschreibung angeschlossen: *Sillimanitgneise*, von feinkörnig, hornfelsähnlichem Habitus aus Quarz, Plagioklas, Orthoklas, Biotit, Muskovit, Cordierit, Sillimanit, Apatit, Zirkon, Magnetit bestehend; *Andalusitgneise*, ein körniges Gemenge von Andalusit, Feldspat (Orthoklas), Biotit, Quarz, Sillimanit, *Andalusitglimmerschiefer*, ein feinkörniges Gemenge von Quarz, Muskovit, Biotit, Eisenglanz, Turmalin, Rutil

bildend, in welchem oft bis 1,5 cm grofse, zuweilen recht frische Andalusitkrystalle eingebettet sind. Wie das letztere Gestein sämtliche Andalusite mit rundlichen Quarzkörnchen und rundlichen Biotitschuppen oft dicht, der Andalusitgneis die Andalusite und Feldspäte mit gleichen Einschlüssen erfüllt zeigt, so bieten sich auch in dem Sillimanitgneise der Plagioklas, der Cordierit und der Glimmer dar, besitzen die gleiche durchbrochene Struktur, wie man sie gewöhnlich an durch Kontaktmetamorphose hoch krystallinisch gewordenen Schiefern sich darbieten sieht (z. B. im Meifsner Gebiete d. Ref.). Als untergeordnete Einlagerungen vorgenannter Komplexe wurden verzeichnet: dichte Glimmerschiefer, glimmerarme Gneise, Quarzitschiefer und Strahlsteinschiefer, letzterer nach erhaltenen Mineralüberresten von Wehrlit (oder Palaeopikrit) abzuleiten. Unverkennbares Silur ist vertreten, teils unverändert durch Grauwacken und Kieselschiefer, teils kontakt metamorphisch umgewandelt durch Knoten- und Chiastolithschiefer. Die Knoten der ersteren Schiefer scheinen aus verwittertem Cordierit zu bestehen, auch die accessorisch vorhandenen mikroskopischen Granaten und Turmaline sind als Prodd. der Kontaktmetamorphose anzusehen. Lichtere knotenfreie Lagen erwiesen sich als quarzitische Grauwacken. An einer Stelle (zwischen Canitz und Weida) ist dem Knotenschiefer stark veränderter, und zwar in sich zertrümmerter Diabas angelagert, welcher reichliche Neubildungen von Biotit und Hornblende aufweist. In frischen Proben der Chiastolithschiefer wurde auch hier die Substanz des Chiastoliths als echter Andalusit erkannt. Die eruptiven Massengesteine, welche in Verb. mit anderen, nicht zu Tage tretenden Massen vorstehend beschriebene Kontakterscheinungen hervorgerufen haben, bieten zum Teil ganz hervorragend petrographisch interessante Mineralkombinationen dar, indem neben echten Syeniten, nördlich und nordwestlich von Strehla, vom Typus jener des Meifsner Gebietes, mit allen möglichen Übergängen in amphibolfreie Granitite, sich auch *Pyroxensyenite* (am Nordende von Gröba bei Riesa) einstellen, und zwar von einer so charakterist. Zus., dafs diese sofort an das bekannte Monzonigestein erinnert. Zum Unterschiede von diesem führt das Görziger Gestein jedoch noch beträchtliche Mengen von Hypersthen (wodurch dasselbe überhaupt unter den bisher bekannten, hierher gehörigen Gesteinstypen eine Sonderstellung einnimmt, d. Ref.), und besteht aus einer mittel- bis grobkörnigen Grundmasse mit viel Plagioklas, mit Malakolith, Hypersthen, Biotit, Mikropegmatit, mikroskop. Apatit, Zirkon, Magnetit, Pyrit, in welcher äufserst zahlreich bis 2 cm grofse, Karlsbader Zwillinge bildende Orthoklase porphyrisch ausgeschieden sind. Dieses eigentümliche Gestein, dessen chemische Zus., unter 1. wiedergegeben, von Wolfrum in Leipzig ermittelt wurde, wird von zahlreichen schwarzen dichteren Schlieren oder auch von undeutlich sich abhebenden Streifen durchzogen, in welchen der pyroxenische Bestandteil, insbesondere der Hypersthen gegen saftgrüne Hornblende zurücktritt, und damit auch Titanit sich häufiger einstellt. Dieser Gesteinskomplex wird von zahlreichen grobkörnigen Pegmatitgängen durchsetzt, welche aus Orthoklas und Plagioklas, Quarz und Biotit bestehen, zuweilen 1 cm grofse Orthitkörner, auch Titanit, Pyrit und Kupferkies führen, daneben kommen zahlreiche, noch nicht ganz vollendete Spaltenausfüllungen vor, echte Lateralsekretionen, welche, meist lagenförmig abgelagert, zu unterst bestehen aus Calcit, dann folgt Desmin in bis Zentimeter dicken Krusten, wenn am Ende frei entwickelt mit den Formen $\infty\breve{P}\infty$, $\infty P\infty$, P, darüber Aragonit in runden Warzen, zum Teil auch noch Prehnit oder Stilbit. Die Tertiärformation ist durch Oligocän mit Sanden u. Thonen vertreten, Braunkohlenflötze wurden im Gebiete nicht erbohrt. Das Diluvium gliedert sich in dasjenige der Hochflächen und des Hügellandes mit Geschiebelehm (bis 10 m mächtig), diluvialen Flufsschottern, Bänderthon und Decksand, letzterer mit den bekannten Kantengeschieben, und in ein solches des alten Elbthales, welches sich einteilen läfst in: Thalgrande (d. s. Kiese), Thalsande und Thallehme.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
51,69	19,96	6,21	3,38	0,48	7,47	4,33	2,53	4,83	0,75

Glühverlust = 0,27.

(ESa. 1889. 1—53.) SAUER.

K. Dalmer. *Erläuterungen zu Sektion Tanneberg.* (Geologische Spezialkarte des Königr. Sachsen, bearbeitet unter der Leitung von H. CREDNER). Das flachwellige von der Triebisch in nordnordwestlicher Richtung durchschnittene Terrain dieser Sektion, welches bis 390 m in der SO-Ecke ansteigt, wird fast allgemein von einer Lößlehmdecke überzogen, so daſs meist nur in den Thaleinschnitten das aus der Gneisformation, Phyllitformation, dem Cambrium, Silur bestehende ältere Gebirge zum Vorschein kommt. Wie das beigegebene tektonische Übersichtskärtchen lehrt, folgen sich diese Formationen wie aufgezählt von Süd nach Nord, sind jedoch durch mächtige, besonders in Nordsüd streichende Verwerfungen aus ihrem ursprünglichen Zusammenhange gerissen. Ferner greift noch von Nord und Nordost her ein Teil des Meiſsner Syenites in das Gebiet ein, während im Süden die nördlichen Ausläufer der Porphyre des Tharandter Waldes, meist streifig fluidale Quarzporphyre anzutreffen sind. Fragliches Devon (Diabasmandelsteine), Plänersandstein und Braunkohlenformation besitzen nur eine geringe Verbreitung. Aus der speziellen Beschreibung ist folgendes hervorzuheben. Die noch dem eigentlichen Erzgebirge angehörige Gneisformation stellt die obere Stufe der Freiberger Gneise dar und besteht demnach aus mittel- bis feinkörnig schuppigen Biotitgneisen mit untergeordneten Einlagerungen von schuppigen, zum Teil biotitreichen Glimmerschiefern, rotem Gneis, Amphibolit und Quarzitschiefer. Von dem Hauptgebiete gänzlich abgetrennt tritt im Norden der Sektion, vom Silur und der Phyllitformation begrenzt, die Munziger Gneis- und Glimmerschieferformation zu Tage. Die Glimmerschiefer sind zum Teil sehr reich an Andalusit. Bemerkenswert ist die Gliederung der Phyllitformation dieser Sektion, nämlich in der unteren Stufe in: Phyllite, Sericitgneise und in offenbar mit letzteren in genetischem Zusammenhange stehende Chloritgneise. In letzteren ist wie in den Sericitgneisen nach einer Analyse von VIALL der charakteristische Plagioklas ein Albit (1). Einerseits zeigt nun der Chloritgneis beginnende Sericitbildung, andererseits mehr oder minder beträchtliche Vertretung des chloritischen Minerales durch feinschuppigen Biotit. Die obere Stufe der Phyllitformation führte vereinzelte Lager von Hornblendeschiefer, Kalkstein und Phyllitgneis, das Cambrium in seinen Komplexen graugrüner und violetter Thonschiefer: chloritische Hornblendeschiefer und seltene Quarzitschiefer. Das auf der Sektion zu besonders mächtiger Entwickelung gelangende Silur gliedert sich, wie anderwärts in Sachsen in: Untersilur mit schwärzlichgrauen Thonschiefern, Grauwacken, Kieselschiefern, halbkrystallinen Quarziten, Adinolschiefern, fast magnesiafreien, technisch wichtigen Kalksteinen, Diabastuffen und körnigen Diabasen, und in Obersilur mit graptolithenführenden Kieselschiefern. Der auf vorliegender Sektion, sowie auch weiter nördlich auf S. Meiſsen zu Tage tretende mächtige Stock von Syenit hat das angrenzende Silur ähnlich kontakt metamorphisch beeinfluſst, wie es vielfach von Granitmassivs bekannt geworden ist, d. h. die betreffenden Schiefer umgewandelt in Andalusitglimmerfels, Knotenglimmerschiefer, Chiastolithschiefer, den dichten silurischen Kalkstein in Marmor, die Diabastuffe in Strahlsteinschiefer, die in den Kontakthof eintretenden Phyllite in prächtige Fruchtschiefer, die Munziger Glimmerschiefer in Andalusitglimmerschiefer. Interessant sind bei Rothschönberg kleine, intrusiven Gangmassen gleichende Glimmersyenitpartieen (wahrscheinlich Dependenzen des nahen Syenitmassives, d. Ref.), welche die umgebenden Phyllite 2 m weit intensiv metamorphosiert haben. Eine groſse Verbreitung besitzt die Diluvialformation, welche sich einteilen läſst in: Diluvialton, Diluvialsand, Geschiebelehm, alten Flufsschotter und lößartigen Plateaulehm. Der sehr ausführliche agronomische Teil enthält die nachfolgenden Analysen von Löß-

lehmböden, 2. 500 m südlich vom Rothschönberger Rittergute, a. Bauschanalyse, b. in HCl l. Anteil; 3. vom Heuscheunenrostfelde des Rittergutes Limbach, a und b, 2c. und 3c. zugehörige Schlämmanalysen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5
1.	70,44	14,91	—	0,47	—	7,14	6,23	0,81	—
2a.	76,92	10,31	3,44	1,08	0,76	2,63	1,10	3,06	0,073
2b.	—	1,91	3,18	0,37	0,41	0,16	0,08	—	—
3a.	78,01	10,50	2,51	0,64	0,59	2,51	0,92	3,02	0,76
3b.	—	1,91	2,04	0,23	0,32	0,15	0,09	—	—
		gröberer Sand			feinerer Sand		Staub	feinste Teile	
2c.		2,9			10,4		51,0	35,7	
3c.		2,8			10,8		52,2	34,2	

Im Anhange werden von H. MÜLLER die zwischen Wilsdruff, Nossen und Lommatzsch den Schichten des paläozoischen Schiefergebirges eingeschalteten Erzlagerstätten beschrieben. Diese sind, da derzeit ein Abbau darauf nicht mehr stattfindet, lediglich von historischem und wissenschaftlichem Interesse und zweierlei Art. 1. Brauneisenerzlager, mächtig bei Schmiedewalde, Burkhardtswalde und Groitzsch hier auf der oberen Grenzfläche der silurischen Kalklager und der unteren von überlagernden Diabastuffen, Alaunschiefern und Thonschiefern sich einstellend und wahrscheinlich als Auslaugungsbildungen dieser Gesteine zu betrachten. 2. Kiesige Erzlagerstätten, durch das Vorkommen bei Weitzschen repräsentiert, welches als eine durch zwei Verwerfungen von der Silurformation abgetrennte, im Kontaktbereiche des Granites liegende Erzlagerstätte von Pyrit, Arsenkies, Blende, Bleiglanz, Magnetit, Brauneisenerz, krystallinem Kalkstein, Braunspat, Strahlstein, Epidot, Granat zu bezeichnen ist. (ESa. 1888. 1—76.) SAUER.

K. A. Reiser, *Über die Eruptivgesteine im Allgäu.* Im Gegensatze zu den Südalpen sind in den Nordalpen Eruptivgesteine spärlich vertreten, indem bisher nicht mehr als acht Vorkommnisse längs des ganzen Zuges bekannt waren, die der Vf. aufzählt. Dieselben besitzen einen gemeinsam basischen Charakter. Ähnlich beschaffen sind die vom Vf. aus dem Algäu untersuchten Gesteine, die auch schon zum Teil in der Litteratur sich erwähnt finden, zuletzt von v. GÜMBEL als *Melaphyre* zusammengefaßt wurden. Sie gehören sämtlich dem oberen Illergebiete an, zeigen sich nahe der Bruchlinie zwischen Triasdolomiten einerseits und den eocänen Flyschgebilden andererseits angeordnet und wurden von folgenden vier Lokalitäten untersucht: 1. aus dem Wildbache, 2. vom Bachtel und Rothplattentobel, 3. von der Gaisalpe, 4. von der Ebene bei Oberstdorf. Dieselben bilden anscheinend bis 50—60 m mächtige Lagermassen, die sich besonders an der dritten Lokalität als zweifellos dem Flysch eingeschaltet erwiesen, woselbst auch Kontaktwirkungen auf die roten Thonschiefer des Flysch, welche in tiefbraune Hornschiefer umgewandelt waren, festzustellen waren. Im allgemeinen ist der Habitus des Eruptivgesteines an allen vier Punkten der gleiche und gleichzeitig so variierend, daß man eine gleichmäßig körnige, eine dichte und eine bei weitem vorherrschende porphyrische Ausbildung, durch bis 1 cm große, tafelartige Feldspäte hervorgerufen, unterscheiden kann.

Neigung zu kugelschaliger Absonderung, tiefe Zersetzung, Durchtrümerung mit Calcit, Bildung von serpentinartigen Verwitterungsprodd., besonders im Bereiche der schaligen Ablösung, bekunden sich allenthalben an diesen Gesteinen. Die gleichmäßig körnige Ausbildung ist noch die relativ frischeste, und an ihr erkennt man auch mit Sicherheit, daß diese Gesteine wesentlich eine Kombination von Plagioklas und Augit darstellen, also zur *Diabasfamilie* gehören. Die tafel- oder leistenförmigen Feldspäte sind zuweilen geknickt und zerbrochen, gehören wahrscheinlich in die Nähe des Labrador, besitzen jedoch häufig schaligen Aufbau mit basischem Kerne

in der Mitte und etwas saurerer Zone am Rande, darum auch die Neigung in der Mitte unter gleichzeitiger Ansiedelung von viriditartigen Substanzen leichter zu verwittern als am Rande, der naturgemäfs dann immer noch ein frisches Aussehen bewahrt hat. (Entgegen ROHRBACH und JUDD bezeichnet der Vf. mit Recht diese auch anderwärts weit verbreitete Erscheinung rein als eine solche der Verwitterung. Vergl. Bem. des Ref. **89.** 567; d. Ref.). Der im frischen Zustande blafsbräunliche Augit, der dem Feldspat gegenüber als Zwischenmasse ohne eigene Krystallform auftritt, ist meist chloritisiert; weitere Gemengteile dieser Gesteine sind: Magnetit, Ilmenit, Apatit, Calcit. Die Struktur der Gesteine ist ausgesprochen ophitisch oder (nach ROSENBUSCH) diabasisch körnig. Die Verwitterung derselben ist mit der Bild. verschiedenartiger Neubildungsprodd. begleitet. Im ersten Stadium sind die veränderten Feldspatkerne durch Ansiedelung von Viridit grün gefärbt, sodann verschwindet dieser, es entsteht Magnetit, weiterhin erfolgt Kaolinisierung oder Aufhellung der M. unter Ausscheidung einer wasserklaren, isotropen Substanz, die einer von A. SCHWAGER ausgeführten Analyse zufolge sich als *Analcim* herausstellte. Es liegt somit hier eine bisher noch nicht bekannt gewesene *Pseudomorphose von Analcim nach Plagioklas* vor.

Ein neben Viridit häufig aus Augit hervorgehendes Umwandlungsprod. ist Epidot. Besonders mannigfach sind die auf den zahlreichen Gesteinsspalten abgelagerten Neubildungsprodd., vertreten durch Analcim in drusigen Aggregaten mit bis erbsengrofsen Krystallen, Natrolith und Mesolith, Datolith (vom Gaisalpstock), vermengt mit Laumontit, Prehnit, Desmin, Quarz, Serpentin (besonders in den äufseren Verwitterungsschalen), Calcit, Gemenge von Kaolin, Steinmark und verschiedenen Zeolithen.

Ihrem geologischen Alter wie auch ihrer Zus. nach sind die beschriebenen Gesteine als *tertiäre Diabase* zu bezeichnen, sie stellen somit Analoga dar zu den bei Chateau d'Oex und Iberg gleichfalls dem Flysch zugehörigen Diabasen und Diabasporphyriten, reihen sich den diabasischen Ophiten der Pyrenäen und den Teschenites Böhmens an und sind gleichalterig mit den eocänen Diabasen Norditaliens und Boseniens. (Tsch. **10.** 500—48.) SAUER.

C. v. Camerlander, *Reisebericht aus dem Gebiete des mährischen Hohe-Haide-Hirschkammzuges.* Die Umgebung von Würbenthal liefert den Schlüssel zum geologischen Verständnis eines grofsen Teiles der schlesisch-mährischen Sudeten: Gewisse fossilführende unterdevonische, schwarze, mürbe Thonschiefer bilden mit Quarziten, Dioriten, Hornblendeschiefern einen wenig mächtigen Komplex, im Liegenden von Phyllitgneis, im Hangenden von Grauwacken begrenzt; nach Südwest zu ändert sich allmählich diese Zone, sie wird breiter, der Phyllitgneis löst sich in Einzelmassen auf und wird von Phylliten, z. Tl. von Quarziten ersetzt. Diese schon früher vom Vf. gewonnenen Resultate werden ergänzt und erweitert durch Beobachtungen im Kammgebiete, wo eine vielfache Wechsellagerung der schwarzen devonischen Schiefer mit Phylliten und Phyllitgneisen sicher festzustellen war. Einfaltungen archäischer Schichten scheinen ausgeschlossen zu sein, so dafs demnach diese *Phyllite* u. *Phyllitgneise* zum devonischen System zu rechnen wären. (VWi. 1889. 258—61. [31/10.].) SAUER.

Peter August von Sachsen-Koburg, *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie Brasiliens.* Über eine Stufe von Magnetkies von MORRO VELHO (Minas Geraes). Die Stufe besteht aus fünf gröfseren Krystallen und wird begleitet von Krystallen von Kupferkies, Eisenspat, Albit, Apatit, Sideroschisolit und Scheelit. Die Länge der Prismenkanten der gröfseren Magnetkieskrystalle erreicht 4—5 cm; die Krystalle sind tafelartig nach 0P, dazu tritt P wie ∞P, selten statt ∞P eine spitze Pyramide, deren Neigung zur Basis 102°13′ beträgt. Die Fläche 0P erscheint zierlich getäfelt, die Prismenflächen sind horizontal gestreift. — *Über Zirkon von Caldas* (Minas Geraes) Krystalle der Form P, ∞P, ∞P∞ von dunkelbrauner Farbe aus dem

Flufssande des Rio Verdinho. Vom Interesse ist dieses Vorkommen insofern, als es vermutlich mit den durch DERBY bekannt gewordenen, in der Sierra de Caldos vorkommenden Elăolithsyeniten zusammenhängt und somit einem den norwegischen Zirkonsyeniten gleichen Gesteine angehören würde. Dazu erinnert der Gesamthabitus des brasilianischen Zirkones aufserordentlich an die norwegischen. Präparate normal zur optischen Axe lassen sehr deutliche Anomalien erkennen, indem an manchen Stellen die ungestörte Interferenzfigur eines optisch-einaxigen, an anderen Stellen diejenige optisch-zweiaxiger Krystalle mit verschiedener Lage der Axenebene erscheint. *Apatitkrystalle* von Pedreira de Saudade (Rio de Janeiro) im „Augengneis" teils als Spargelstein in 5 cm langen und $1^1/_2$ cm dicken Prismen eingewachsen, teils aufgewachsen farblos und flächenreich wie die Pfitscher Krystalle. Nach Messungen von GORCEIH treten auf: 0P, 2P, P, ∞P, ∞P2, P2, 2P2. Begleitet wird der Apatit von dünntafeligem Orthoklas, körnigem Turmalin, gelblichem Calcit und dunkelvioletten, tief korrodierten Amethysten; auf einer anderen Stufe fehlt Turmalin, dafür ist Muscovit vorhanden mit Flächenstreifung und Zwillingsbildungen auf 0P sichtbar wie beim Lepidolith. *Fibrolith von Diamantine* (M. Geraes), als Gerölle in den Diamant führenden Sanden von schmutzig grüner Farbe, welche, wie die Unters. lehrt, durch Einlagerung von Turmalinnadeln in die den Sillimanit führende Quarzmasse hervorgerufen wird. *Halloysit von Estrada Velha* als blätterige, grünlichweifse oder rosenrote Krusten auf dem an schönen Apatitsäulchen und kolumbinrote Granaten reichen Gneise der Tijuca von der Zus. 1 und 2 (mit hygroskopischem W.):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
1.	45,8	33,7	—	20,0
2.	45,6	29,6	3,6	22,0
3.	57,50	41,40		

Bamlit von Pedreira do Conde (Rio de Janeiro), im Gneise von Larangeiras in graugefärbten radialstrahligen Aggregaten. Die Analyse ergab 3. (Der Bamlit ist, wie schon längst erkannt, kein selbständiges Mineral, sondern ein Gemenge von Quarz und Sillimanit, ein graulichgefärbter „Faserkiesel". Anal. 3 läfst auf eine beträchtliche Quarzbeimengung schliefsen; d. Ref.)

Über Gesteine von Petropolis. Vorherrschendes Gestein ist Biotitgneis mit access. Amphibol u. Oligoklas, welcher zuweilen bis 2 cm lange Oktaëder von titanhaltigem Magnetit führt. Der Hornblendegehalt nimmt so zu, dafs ein Hornblendegneis entsteht mit Hornblende, Plagioklas, Mikroklin, Quarz und Biotit. Von anderen Gesteinen sind noch nennenswert: Augitporphyrit in 0,5 m mächtigen Gängen (zwischen Petropolis und Cascatinha); Granitporphyr von Quarteirão Suisso mit porphyrischen Mikroklineinsprenglingen; Melaphyr, mit serpentinisiertem Olivin noch sehr frischem Augit, zersetztem Plagioklas und Resten braunen Glases von Terra Sa Valle da Rhenania. (Tsch. **10**. 451—63.) SAUER.

G. Pilar, *Agramer Wasserleitung vom geologischen u. hydrographischen Standpunkte.* Es wird nachgewiesen, dafs das Leitungswasser kein Savegrundwasser, sondern Quellenw. ist. (Glasnik krv. naravosl. družtva **4**. 165—180. Agram.) JANEČEK.

C. Klein, *Die Meteoritensammlung der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin am 15. Okt. 1889.* Ein kurz gefafster Katalog, welcher 1. eine systematische Gliederung des vorhandenen Materiales, 2. eine tabellarische Übersicht der Einzelvorkommnisse mit Datum der Fallzeit u. dem Gewichte der Stücke enthält, woraus hervorgeht, dafs 241 Fall- und Fundorte mit 200 836 g Masse vertreten sind. Eine wesentliche Bereicherung wird die Sammlung demnächst durch Einverleibung der Erzherzog Stephan-Rumpf'schen Schenkung erfahren, welche einen Zuwachs der Sammlung um 14 959 g Meteoriten bedeutet. (MBerl. **41**. 843—64. [24/10.*].) SAUER.

Analytische Chemie.

Ferdinand Jean, *Neue Apparate für die Analyse der Öle.* Zur Bestimmung vom F. der Öle bedient sich Vf. des Apparates (Fig. 86). Man bringt die Substanz in das Rohr *U* in solcher Menge, daſs sie im geschmolzenen Zustande das horizontale Stück *V* ausfüllt, führt dann in die geschm. M. durch die beiden Schenkel der Röhre zwei Platindrähte, die beim Erstarren des Fettes in demselben befestigt bleiben. Die beiden Platindrähte sind mit dem elektrischen Läutewerk, bezw. einem galvanischen Element leitend verbunden. Über das erstarrte Fett gieſst man Quecksilber in geeigneter Menge in das erweiterte Ende des Rohres *U* und versenkt den mit einem Thermometer versehenen Apparat in das Wassergefäſs, welches von unten erwärmt wird. Sobald das Fett geschmolzen ist, fällt das Quecksilber in den horizontalen Teil *V* der Röhre, stellt so den Kontakt zwischen den beiden Platindrähten her und setzt das Läutewerk in Thätigkeit. Man beobachtet den Gang des Thermometers und nitiert dessen Stand im Augenblick, wo das Läutewerk ertönt. — Zur Bestimmung der Wärmemenge, die beim Vermischen von Ölen mit konz. H_2SO_4 eintritt, benutzt man den *Thermoeläometer* (Fig. 87). Das Glas *A* dient zur Aufnahme des Öles und ist mit einer Marke versehen, die einen Inhalt von 15 ccm angiebt. Das Gefäſs *B*, mit welchem das Thermometer *T* verbunden ist, dient zur Aufnahme der Säure. Sein eingeschliffener hohler Stöpsel *C* beträgt den Kautschukschlauch *E*

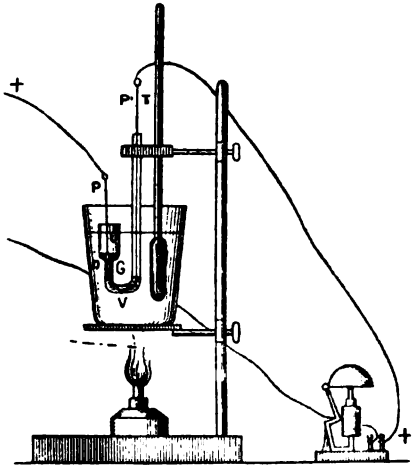


Fig. 86.

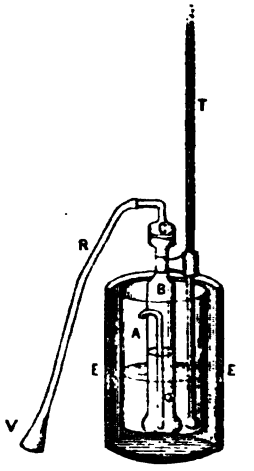


Fig. 87.

mit dem Mundstück *V*. Vom Boden des Gefäſses *B* geht nach auſsen das oben gebogene Röhrchen ab, durch welches, wenn man durch *R* Luft einbläst, die Säure in das Glas *A* gedrückt werden kann. Man füllt das Gefäſs *B* mit 5 ccm H_2SO_4 von 65° Bé bei 15°, senkt es in das 15 ccm des Öles enthaltende Glas *A* und bringt durch geeignete Erwärmung oder Abkühlung und Rühren des Öles mittels *B* Öl und Säure auf die Temperatur von 30°. Das mit Filz ausgefütterte Messinggefäſs *F*, in welchem *A* steht, dient dazu, Wärmeverluste zu verhindern. Man bläst, nachdem die Temperatur von 30° konstant geworden, die Säure in das Ölgefäſs, rührt mit *B* um und notiert die höchste vom Thermometer angezeigte Temperatur. Um die zu heftige Einw. von H_2SO_4 auf trocknende Öle, welche zur Bildung von SO_2 und heftigem Aufkochen führen und ungenaue Resultate veranlassen würde, zu mildern.

vermischt man solche Öle mit 5 ccm Mineralöl von D. 0,800; dasselbe giebt mit H_2SO_4 fast keine Wärmeentwickelung und dient nur als Verdünnungsmittel. Oxydierte, verharzte und ranzig gewordene Öle reinigt man vorher mit A., mufs aber dann für sorgfältige Entfernung von A. und W. Sorge tragen, ehe man die Vermischung mit H_2SO_4 vornimmt. Bei Untersuchung von Seifen und ähnlichen Körpern kann auch die thermische Prüfung der Fettsäuren zu guten Ergebnissen führen. — Das *Oleorefraktometer* (Fig. 88 u. 89) dient zur vergleichenden Messung des Brechungsvermögens der Öle. In dem Gefäfs *B*, welches mit zwei einander entgegengesetzten, durch die parallelen Glasplatten *DD'* abgeschlossenen, röhrenförmigen Fortsätzen versehen ist, befindet sich der hohle metallische Cylinder *A*, in dessen Wand die beiden Glasplatten *CC* unter einem geeigneten Winkel befestigt sind. Das Kollimatorrohr *S*

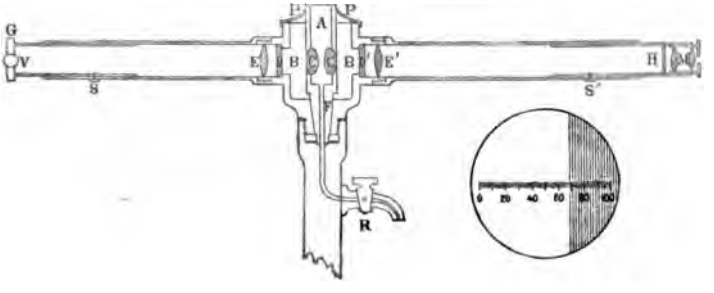


Fig. 88.

und das Fernrohr *M* sind auf die beiden Tuben *EE'* aufgesetzt und stehen in einer geraden Linie. An Stelle des Spaltes befindet sich im Kollimatorrohr die Platte *V*, welche das Gesichtsfeld, wenn in *B* und in *A* dieselbe Fl. eingefüllt ist, in eine helle und in eine halbverdunkelte Hälfte teilt. Auf die Glasplatte *H*, welche vor dem Okular im Innern des Fernrohres angebracht ist, ist eine Skala eingraviert. Befindet sich in dem Cylinder *A* ein Öl von anderem Brechungsvermögen als in *B*, so wird die Grenze zwischen dem hellen und dem halbdunkeln Teil des Gesichtsfeldes nach rechts oder links verschoben, und der Grad dieser Verschiebung läfst sich an der in *H* eingravierten Skala ablesen. Der Apparat enthält noch eine Vorrichtung zur Regulierung der Temperatur. Das in Graden der Skala ausgedrückte Brechungsvermögen, bezogen auf das eines typischen, in *B* gefüllten Öles, ist für jedes Öl eine innerhalb enger Grenzen schwankende Gröfse und für verschiedene Öle ein so verschiedenes, dafs Vermischungen mit auch nur geringen Mengen eines fremden Fettes leicht mittels des Apparates entdeckt werden können. Das Oleorefraktometer ist vom Vf. gemeinsam mit AMAGAT angegeben u. von DUBOSC erbaut worden. (Msc. **34**. 1211—16. Paris. Lab. der Bourse de Commerce.) BODL.

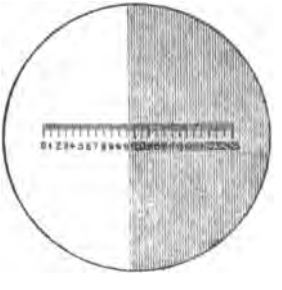


Fig. 89.

Henry E. Roscoe und **Joseph Lunt**, *Über Schützenberger's Prozefs zur Bestimmung in Wasser gelösten Sauerstoffes.* (B. **22**. 2717—23. 11/11. [19/10.] London. — C. **89**. II. 509.) WAGNER.

H. Trillich, *Über Kohlensäure im Trinkwasser.* Vf. bestätigt die von WOLFFHÜGEL gefundene Thatsache, daſs das Resultat der Bestimmung der freien und halbgebundenen CO_2 nach der Methode PETTENKOFER's zu niedrig ausfällt, weist aber auch zu gleicher Zeit durch Kontrollbestimmungen nach der von FRESENIUS angegebenen Methode nach, daſs nach der WOLFFHÜGEL'schen Methode zu hohe Resultate erhalten werden, weil Magnesia mitfällt. Vf. giebt eine Bestimmung der CO_2 an, über welche bereits referiert worden ist (**89.** II. 379.) (VIII. VBayr. Würzburg. 1889. München; PZtg. **34.** 653. 26/10.) PROSKAUER.

Joseph Klein, *Beiträge zur forensisch-chemischen Analyse.* 1. *Über den Nachweis des Arsens mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.* 2. *Über den Nachweis des Antimons.* Ad 1. Zur Ausscheidung metallischen Arsens dienen besonders die Methoden von MARSH-OTTO und FRESENIUS und BABO, und zwar erstere bei allen Arsensauerstoffverbb., letztere auch bei Schwefelverbb., jedoch muſs hier das Arsen bereits in greifbarer Form vorhanden sein. Vorgeschlagene Verbesserungen, wie Überleiten des Arsenwasserstoffes über gröſsere erhitzte Oberflächen (Anwendung von Asbest) oder Konzentration des Arsens im Apparat mittels Kupfer, Platin zeigten sich als nicht vollkommen geeignet, und stellt Vf. nun durch Vereinigung der MARSH'schen und der GUTZEIT'schen Methode folgenden Apparat her. Man verfertigt sich eine gewöhnliche Reduktionsröhre mit einer oder zwei Verengerungen und ferner eine andere Röhre mit Ausströmungsspitze. Letztere Röhre wird mit Glaswolle gefüllt, in der schichtenweise salpetersaures Silber verteilt ist. Beide Röhren werden durch einen Gummischlauch verbunden. Arsenwasserstoff färbt nun das Silbernitrat nach folgender Rk. gelb:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_6As(AgNO_3)_3 + 3HNO_3.$$

Ist die Gelbfärbung eingetreten, so wird wie beim MARSH'schen Verfahren die erste Röhre erhitzt. Will man Spiegel auf Porzellan bereiten etc., so wird die zweite Röhre mit einer gleichen nicht mit Silbernitrat beschickten vertauscht. Antimonwasserstoff giebt mit Silbernitrat ebenfalls eine gelbe Verb., weshalb event. das Gas vorher eine neben Chlorcalcium noch Natronkalk enthaltende Röhre passieren muſs, und muſs dieses auch dann geschehen, wenn man auch vorher die Sulfide mit Soda und Natriumsalpeter geschmolzen hat, da nach Vf. etwas Antimon in den wss. Auszug geht. Die Rk. tritt sehr rasch (nach wenigen Minuten) ein, und wurden 0,001 mg arsenige Säure mit Sicherheit nachgewiesen.

Ad 2. Beim Versetzen der salzsauren Lsg. der Antimonsäure mit Stärkekleister und Jodkalium entsteht sofort oder nach kurzer Zeit blaue Jodstärke:

$$HSbO_3 + 5KJ + 5HCl = SbJ_3 + 5KCl + 3H_2O + J_2,$$

wobei sich auch Schwefelsäure verwenden läſst. Natürlich ist die Abwesenheit anderer Jod ausscheidender Körper geboten, wie Kupferlsg. (Bildung von Kupferjodür unter Abscheidung von Jod), ferner Jodsäure, salpetrige Säure (bildet sich stets beim Schmelzprozeſs). Als Grenze der Empfindlichkeit dieser Rk. wurde 1 Tl. Antimon in 633000 Tln. Lsg. gefunden. Zur Ausführung der Rk. wird der gut ausgewaschene Rückstand von dem Auslaugen der Schmelze der Sulfide mit konz. Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäuredämpfe eingedampft, in W. gegossen und die über dem Niederschlag stehende Fl. auf Antimonsäure mittels Diphenylamin geprüft (Rk. blau). Der Rückstand in der schwefelsauren Fl., mit Weinsäure gelöst, giebt mit Jodkalium und Stärke Blaufärbung. Freies Chlor darf nicht zugegen sein. Zu erwähnen ist noch, daſs man zur Vermeidung einer Lsg. des antimonsauren Natriums nach ROSE die Schmelze der Sulfide mit einer Mischung von W. und A. auszieht. (Ar. **227.** 913—24. 31/10. Darmstadt. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. Metzger & Wittig in Leipzig.

REGISTER.

LX. Jahrgang (IV. Folge. I. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz.

I. Autoren-Register.

Abel (K.), Neuer Thermostat u. Thermoregulator 8.
Ach (F.), Anhydrid d. Phenylhydrazonlävulins. 650. — Siehe: Fischer (E.).
Adametz (J.), Ursachen d. versch. Beschaffenheit d. Mehlkörpers d. Gersten 153.
Aducco, Einfl. d. Lichts auf d. Dauer d. Lebens 373.
Ahrens (F. B.), Mandragorin 691.
Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, vorm. Bayer (F.) & Co., Darst. v. Farbstoffen aus Tolidin u. α-Amidonaphtalin-ε-disulfos. 64*. — Darst. v. blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben 224*. — Darst. v. roten Azofarbstoffen aus Diamidostilben 224*. — Darst. v. blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben 352*. — Darst. v. Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl- od. Tetrazoditolylsalzen 352*. — Darst. v. Farbstoffen aus F-Naphtylaminmonosulfos. 720*.
Alander (B.), Wasserdigestion 268.
Alberski (St.), Einw. organischer Säuren auf Hydrobenzol 985.
Alla (L.), siehe: Aubin (E.).
Allain-Le Canu (J.), o-Phenolsulfos. 446. 559. — Phenoldisulfos. 749.
Allen (A. H.), Methylorange 53.
Allihn (F.), Ansteigen d. Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaschem Normalglase 837.
Alt (H.), Chinolin 416. — Bromierung d. o-Acetylamidobenzoës. 496. — Fällung v. Mangan als Hyperoxyd 859. — Einstellung v. Silberlsg. 938.
Althausse (M.) u. Krüss (G.), Beziehungen zwischen Zus. u. Absorptionsspektrum organischer Verbb. 732.
Amagat (E. H.) u. Jean (F.), Optische Analyse d. Öle u. d. Butter 943.
Amann, Leptotrichumsäure 416.
Amat (L.), Phosphorige Säure 19.
Ambühl (G.), Nahrungsmittel aus d. Kanton St. Gallen 981.
Amthor (C.) u. Stern (J.), Rechtsdrehender Naturhonig 944.
Anderlini (F.), Einige Derivv. d. α-Carbopyrrolsäure 320. 494. 912. — Derivv. d. Pyrrolins 586. 912. — Einw. d. Jodmethyls auf d. Tetramethyldihydropyridin 593. 928. — Einw. v. Jodmethyl auf d. Pentamethyldihydropyridin 594. — Siehe: Ciamician (G.).
André (G.), Darst. v. ammoniakalischen Quecksilberchloriden 69. 246. 556.
Andreocci (A.), Einw v. Phenylhydrazin auf Acetylurethan 588.
Angeli (A.), Diphenylacetylendiureïn 499. — Siehe: Magnanini (G.).
Angermann (C.), Naphtafelder v. Wictrzno 568.
Anschütz (R.), Raoult'sche Methode zur Entscheidung zwischen Atombindung u. Molekularbindung 902. — Acetyltrichlorphenomalsäure 1018. — Alkyloxalsäuren, Dichlorglycolsäureäther, Alkyloxalsäurechloride u. Tetraalkyl- od. Halborthoxalsäther 1020. — Darst. v. Flaveanwasserstoff 1025. — Isomerie d. Fumarsäure u. d. Maleïnsäure 1018. — Bildungsweise d. Hydantoins 1024.
Anschütz (R.) u. Bennert (C.), Monosubstituierte Bernsteinss. 1018.
Anschütz (R.) u. Evans (N. P.), Best. d. Dampfdichte d. Antimonpentachlorids 638.

Anschütz (R.) u. Emery (W. O.), Einw. v. PCl_5 auf Salicyls. und auf Phenol 649.
Anschütz (R.) u. Haslam (A. R.), Einw. v. PCl_5 auf Chloralid 646. — Einw. v. PCl_5 auf Trichlormilchs. 646.
Anschütz (R.) u. Reuter (F.), Einw. v. Anilin auf Citraconsäure u. auf Itaconsäure 1016.
Appleyard (J. R.), siehe: Knecht (E.).
Aradas (S.), Wrkg. einiger Öle u. Essenzen auf d. Entwickelung v. Mikroorganismen im Trinkw. 464.
Arbenz (C.), Konst. d. Isoeuxanthons 73. — Phenylsalicyls. 73.
Archbutt (L.), Analysen verschiedener Sorten Olivenöle 886.
Armstrong (H. E.), Best. d. Molekulargewichts v. gelösten Stoffen, besonders v. Kolloiden 394. — Hydratation v. Cyaniden 416.
Armstrong (H. E.) u. Wynne (W. P.), β-Jodnaphtalinsulfos 414.
Arnaud, Tanghinin 155. — Krystallisiertes Digitalin 991. — Digitalin u. Tanghinin 1049.
Arndt (E. M.), Cocablätter 878. — Verhalten d. Cocainsalze gg. Goldchlorid u. Ameisensäure 878.
Arnold, Entwickelung mit Brenzcatechin 111.
Arnozan, Wechselwrkg. zwischen Antimonoxyd, Glycerin u. Orangenblütenwasser 562.
Aronstein (L.) u. Hollemann (A. F.), Überführung v. Derivv. d. Acetylens in die d. Äthylens 23.
Arrhenius (S.), Dissociationswärme u. Einfl. d. Temperatur auf d. Dissociationsgrad d. Elektrolyte 434. — Stärke d. Säuren 678. — Reaktionsgeschwindigkeit bei d. Inversion v. Rohrzucker durch Säuren 733.
Arth (G.), Best. d. Phosphors. in d. Thomasschlacke 810.
Artini (E.), Natrolith aus d. Venetianischen 932. — Savit v. Montecatini 932. — Einige neue interessante Natrolithkrystalle vom Mte. Baldo 933. — Zeolithe v. Montecchio Maggiore 933.
v. Asbóth (A.), Stärkebestimmungsmethoden 202. 389. — Vorkommen v. Pyridin in Amylalkoholen 423.
Aubin (E.) u. Alla (L.), Best. d. organischen N nach Kjeldahl 57.
Auger (V.) u. Béhal (A.), Neue Darstellungsmethode für Acetylchlorid u. Monochloressigs. 437.
Augier u. Bertrand, Bleivergiftung durch Mehl 882.
Aulard (A.), Anw. v. Schwefligsäureanhydrid in d. Zuckerfabrikation 826.
Auriol (H.) u. Monnier (D.), Best. d. Caseïns durch Kupfersulfat 521.
Austen (P. T.), Diamidosulfocyanbenzolhydrat 181. — Unterchlorige Säure in alkalischer Lsg. 239. — Vorlesungsversuche 357.
Autenrieth (W.), Thioderivv. d. Crotonss. 1014.
Auwers (K.) u. Dittrich (M.), Struktur d. Oximidogruppe in d. isomeren Benzilmonoximen 689.
Auwers (K.) u. Meyer (V.), Tetraphenylbernsteinsäurenitril 78. — Oxime d. Phenanthrenchinons 688. — Tetramethylbernsteins. 690. — Siehe: Meyer V.
Ayres (E. F.), Krystallformen d. Trons 479.

B., Prüfung v. Zincum oxydatum purum 560.
Babanek (F.), Uranhaltige Skapolithglimmerschiefer v. Joachimsthal 506.
Babcock, Zus. der Milch 1031.
Baccelli (G.), Behandlung d. Neuralgie mit subkutanen Injektionen von Phenol 607.
Bach (O.), Prüfung d. Maschinenschmieröle 522.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. v. m-Oxydiphenylamin, bezw. m-Oxyphenyltolylamin 64*. — Darst. v. blauen bis grünen Schwefelsäurederivv. d. Alizarinblaues 430*. — Darst. v. Schwefelderivv. d. p-Diamine u. zur Umwandlung ders. in schwefelhaltige Farbstoffe 431*. — Methylsaccharin od. Methylbenzoësäuresulfinid 795.
Bächer (G.), Bleifreie Glasuren 474.
Bäckström (H.), Krystallform d. Bariumhyposulfits 640.
Baeyer (A), Konst. d. Benzols 31. 33.
Baeyer (A.) u. Kochendörfer (E.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Phloroglucin u. Resorcin 744. — Phtalein d. Brenzkatechins 745.
Baeyer (A.) u. Noyes (W. A.), Succinylobernsteinsäure 742.
Baeyer (A.) u. Tutein (F.), Reduktionsprodd. d. Oxyterephtals. 743.
Bailey (G. H.) Zirkonium u. sein Atomgewicht 311.
Bailhache, Best. d. Salpeterstickstoffs durch Ferrosulfat 57.
Bailhache u. Commelin, Best. d. spec. Gewichts v. Früchten u. Wurzeln 607.
Baille (J. B.) u. Féry (C.), Al-Amalgam 241.
Baker (B.), siehe: Bremridge (R. H.).
Balbiano (L.), Unterss. über d. Pyrangruppe 78.
Ball (J.) u. Wingham (A.), Einfl. d. Kupfers auf d. Zerreifsfestigkeit d. Stahls 824.
Balland, Anw. d. Kälte zur Darst. d. Extrakte 560.

ltin (P.), Schnelle Entwickelung mit Hydrochinon 534.
mberger, Hydrierungsstudien in d. aromatischen Reihe 573. — Natur d. Fichtelits 668.
mberger (E.) u. Bammann (J.), ac-1,5-Tetrahydronaphtylendiamin u. ac-Tetrahydro-α-naphtylamin 85.
mberger (E.) u. Helwig (H.), Hydrierung sekundärer u. tertiärer Alkylderivv. d. α-Naphtylamins 87. — Hydrierte Naphtobenzylamine 690.
amberger (E.) u. Hoskyns-Abrahall (J.), 1·5-ac-Tetrahydronaphtylindiamin 85.
amberger (E.) u. Müller (R.), Hydrierung alkylierter β-Naphtylamine 86.
amberger (E.) u. Schieffelin (W. J.), Hydrierung v. o- u. p-Naphtylendiamin 328.
amberger (E.) u. Williamson (S.), β-Diäthylnaphtylamin 449.
ammann (J.), siehe: Bamberger (E.).
. Bandrowski (E.), Oxydation d. p-Phenylendiamins u. d. p-Amidophenols 77. — Azophenylene u. Chinonimide 985.
Bankiewicz (Z.), Reduktionsprodd. d m-Nitro-p-acettoluids 255.
Barbaglia (G. A.), Das ätherische Öl d. Blätter v. Laurus nobilis 290.
Barbier u. Roux (L.), Verss. zur Darst. der Verb. $C_6H_2(CH_3)_4$ [1·2·4·5] 328.
Barrois (Ch.), Gesteine d. Umgebung v. Lanmeur 890.
Barth (K.), siehe: Hefelmann (R.).
Barth (L.) u. Herzig (J.), Bestandteile d. Herniaria 50.
Barthe (L.), siehe: Haller (A.).
Bartlett (J. M.), siehe: Jordan (W. A.).
Bartonec (F.), Galmeivorkommen auf sekundärer Lagerstätte bei Nowa Gora 162.
Baubigny (H.), Trennung v. Kobalt u. Nickel 62.
Bauer (E.), Verzuckerung d. Stärke mit Salzsäure 828.
Bauer (R. W.), Birotation d. Arabinose 710.
Baumann (E.), siehe: Fromm (E.) u. v. Udránszky (L.).
Baumann (E.) u. Fromm (E.), Thioaldehyde 969. — Thioderivv. d. Ketone 969.
Baumann (E.) u. Kast (A.), Beziehungen zwischen chemischer Konst. u. physiologischer Wrkg. bei einigen Sulfonen 470.
Baumann (J.), Beurteilung v. Pellet's Wasserdigestion d. Rüben 1003.
Baur (A.), Darst. v. künstlichem Moschus 720*.
Bayer (F.), siehe: Farbenfabriken.
Beam (W.), siehe: Leffmann (H.).
Béchamp, Konst. d. Kuh-, Esel- u. Frauenmilch 293.
Bechhold (J.), Umwandlung v. Benzolazoresorcinäthern in Oxyhydrochinonderivv 750.
Bechi (E.), Erkennung v. Baumwollsamenöl in Olivenöl 392.
Becke (F.), Krystallformen d. Traubenzuckers 320.
Becke (F.) u. Schuster (M.), Geologische Beobachtungen im Altvatergebirge 935.
Becke (P.), Krystallform d. Traubenzuckers u. optisch-aktiver Substanzen 869.
Becker (G. F.), Kieselss. 553.
Beckmann (E.), Umlagerung d. Oximidoverbb. 138. 139. — Best. d. Molekulargewichts aus Siedepunktserhöhungen 278. 679. — Isomerie d. Benzaldoxime 325. 499.
Beckurts (H.), Ptomaïnvergiftung 540. — Alkaloidgehalt d. Brechnüsse 541. — Ameisenspiritus 541. — Ferrum reductum 541. — Ursache d. moiréeartigen Beschlages an d. Innenwand v. Konservebüchsen 540. — Verhältnis vom Strychnin zum Brucin in d. Strychnospräparaten 541. — Alkaloidbest. in chlorophyllhaltigen Extrakten 542.
Bedford (Ch. S.), Darst. v. gelben bis braunen Farbstoffen durch Einw. v. Disazoverbb. auf Gelbholzextrakt 431*.
Bedson (P. Ph.), Darst. v. Aluminium aus Kryolith 1001.
Beer (G. H.), Zus. d. Milch v. d. Molkereigenossenschaft zu Arnheim 338.
Béhal (A.), siehe: Auger (V.).
Behrend (R.), Alkylderivv. d. Hydroxylamins 253. — Alkylderivv. d. Methyluracils u. d. Nitrouracils 648.
Behring, Ätiologie d. Milzbrandes 856.
Beilstein (F.) u. Grosset (Th.), Analyse d. schwefelsauren Thonerde 60.
Beissel (J.), Aachener Sattel 937.
Beketoff (N.), Darst. d. Rubidiums 245.
Bell (L.), Wassergas 1006.
Bellati (M.) u. Lussana (S.), Spez. Wärmen u. Umsetzungswärmen d. Sulfide u. Selenide d. Silbers u. Kupfers 786.
Bender (F.), Die aus α-Naphtol entstehenden Sulfoss. 83.
Benedikt (R.) u. Grüssner (A.), Zur quantitativen Best. v. Methoxyl 383.
Benedikt (R.) u. Hazura (K.), Zus. d. festen Fette d. Tier- u. Pflanzenreiches 318.
Benker (F.), Verbesserung in d. Fabrikation d. Schwefelsäure 947.
Bennert (C.), siehe: Anschütz (R.).
Benoit (M.), Best. d. Kupfers im Kupfervitriol 614.
Bensemann (R.), Tabellen zur Analysenberechnung 224**.
Berendes, Pharmazie bei d. alten Kulturvölkern 766. 767. 989. 1032.
Berg, Zentrifugalmilchprüfer 204.
Bernheim, Flufsverunreinigungen und Sterblichkeitsintensität 544.

Bernthsen (A.), Studien in d. Methylenblaugruppe 75.
Berthelot, Einw. d. Säuren auf Hyposulfite 17. — Bildungswärme d. Hyponitrite 239. — 1. Polythionsäuren, 2. Bildungswärme d. Polythionsäuren, 3. Konst. d. Polythionsäuren 310. — Ursprung d. Bronze 316. — Fixierung d. Stickstoffes durch Ackererden 563. — Fixierung d. Stickstoffes durch d. Ackererden, Einfl. d. Elektrizität 564. — Neue Verss. über d. Verhalten d. Wasserstoffsuperoxyds zu Chromsäure 642. — Bildg. v. Ammoniak u. flüchtigen Stickstoffverbb. aus Ackererde u. Pflanzen 771. — Fixierung d. atmosphärischen Stickstoffes 771. — Zur Geschichte d. Raffinose 869. — Gegenseitige Verdrängung v. Sauerstoff u. d. Halogenen 902. 903.
Berthelot u. Moissan, Verbindungswärme d. Fluors mit Wasserstoff 550.
Berthelot u. Petit, Verbrennungs- u. Bildungswärme d. Nitrile 135. 593. — Verbrennungswärme d. Kohlenstoffs in verschiedenen Zuständen 177. 734. — Thermische Unterss über d. isomeren Nitrocampher u. über den Cyancampher 366. — Bildungswärme d. Antimonwasserstoffs 784.
Bertrand, siehe: Augier.
Bertschinger (A.), Wirkg. d. Sandfilter in Zürich 607.
Besana, Stand d. italienischen Unterss. der flüchtigen Fettss. d. Butter 519.
Besson (A.), Verbb. d. NO u. NO_2 mit wasserfreien Chloriden 19. — Phosphoniumsulfat 965.
Betcke (L.), Kellerluft u. Kellerwohnungen 338.
Bettink (H. W.), Bestandteile d. Saftes v. Antiaris toxicaria 141.
de Beurmann, Jodoform als Antiseptikum 150.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Beyerinck (M. W.), Laktose 461.
Beythien (K.), Parcus (E.) u. Tollens (B.), Bildg. v. Milchsäure aus Raffinose u. Rohrzucker mit Basen 972.
Beythien (K.) u. Tollens (B.), Verbb. d. Raffinose mit Basen 970. — Verhalten d. invertierten Raffinose gegen Phenylhydrazin 971. — Schmelzpunkte d. Osazone 972.
Bickel (H.), Derivate d. Diphenylessigs. u. d. Benzils. 255.
Biedermann (J.), Chinolin-p-methenylamidoxim 1048.
Biginelli (P.), Einw. d. Acetessigäthers auf Glykose 123. — Einw. d. Acetessigäthers auf Zimmtaldehyd 140.
Bigot, Epichlorhydrin 119.
Biltz (E.), Chloroform 155.
Biltz (H.) u. Meyer (V.), Dampfdichtebest. einiger Elemente u. Verbb. bei Weifsglut 785.
Binz (C.), Narkotische Wirkg. v. Hydroxylamin u. Natriumnitrit 1060.
Birhans (F.), Erstarrung d. salpetrigen Säure 310.
Bischof (C.), Zur Aufstellung einer Feuerfestigkeitszahl oder des F.-Q. 167.
Bischoff (C. A.), Chinolinderivate aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester 89. — — Piperazine 450. — Charakteristik d. Piperazine 451. — Hydrierte Piazine d. aromatischen Reihe 452.
Bischoff (C. A.) u. Nastvogel (O.), α-γ-Diacipiperazine 453. — Monoacipiperazine 453. — α-β-Diacipiperazin 454.
Bischoff (C. A.) u. Walden (P.), Disubstituierte Bernsteinss. 438.
Bishop (W.), Nachw. v. Sesamol 820. — Nachw. v. Erdnufsöl im Leberthran 946.
Blackman (F. F.), siehe: Ruhemann (S.).
Bladin (J. A.), Amidoxime u. Azoxime in d. Triazol- u. Tetrazolreihen 447.
Blasberg (P.), siehe: Vortmann (G.).
de Blasi (L.) u. Travoli (G. R.), Reduktionsvermögen d. Mikroorganismen 599.
Blau (F.), Notiz zur Darst. v. Mono- u. Dibrompyridin 449. — Trockene Destillation v. pyridincarbonsauren Salzen 450. — Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren 697.
Blochmann (G. F. R.), Elektromotorische Kräfte v. Ketten mit gemischten Salzlsgg. 353.
Blomstrand (C. W.), Cer- u. Ytterphosphatmineralien Norwegens 934.
Blount (B.), Reine Chemikalien 190.
Blum (L.), Fehlerquelle bei d. Trennung geringer Manganmengen v. viel Kalk durch Schwefelammonium 513. — Best. des Kohlenstoffs in d. Eisenorten 512. — Fällung d. Magnesia 512.
Blyth (A. W.), Nährwert d. Weizenmehls 1054.
Boccardi (G.), siehe: Manfredi (L.).
Bock (J.), Umwandlung v. Rohrzucker in Traubenzucker 30.
Bockairy, Best. v. Baumwollensamenöl im Schweineschmalz 820.
Bodde (H.), Unterscheidung d. Resorcins v. Carbol- und Salicyls. 154.
Bode (F.), Säureheber 837.
Bode (J.), Cholin u. verwandte Verbb. 747.
Boeck (J.), Orientalische Emaille auf Ziegeln 527.
Böhm (R.), Milchsäurebildg. u. Glykogenschwund bei d. Totenstarre 882.
Boehringer (C. F.) u. Söhne, Darst. v. Alkaloiden aus d. Estern d. Ecgonins 720*.
Bömer (M.), Einfaches Wassergebläse 620.

Böniger (M.), Dioxychinondicarbonsäureester u. dessen Hydroderivv. 40.
Böttger (H.), Analysen echter reiner Pfeffersorten 807. — Unters. üb. Fleischextrakte 1031.
Böttiger (A.), Granite d Fichtelgebirges u ihrer Verwandlungsprodd. 483.
Böttinger (C.), Benzoyltannin 1045.
Bogdanowitsch (K.), Türkislager bei Mischapur 932.
Bogisch (A.), Carbonylsalicylamid 498.
Bohlig (E.), Magnesiakohle, ein neues Desinfektionsmittel 299.
Bokorny (Th.), Stärkebildg. in grünen Pflanzen 292. — Nachw. v. Wasserstoffsuperoxyd in lebenden Pflanzenzellen 615. — Wrkg. oxydierter Eisenvitriollsgg. auf lebende Pflanzenzellen 692. — Kohlenstoffernährung d. Pflanzen 1052. Siehe: Loew (O.).
Bolas (K.), Eikonogenentwickler 957.
Boltzmann (L.), Verhältnis d. Gröfse d. Moleküle zu dem v. d. Valenzen eingenommenen Raume 677.
Bondzynski (S.), siehe: Hess (E.) und siehe: Schaffer (F.).
Bonne (G.), Fibrinferment 371.
Booker (W.), Bakterien in d. Fäces v. an Cholera infantum leidenden Kindern 846.
Bornemann (E.), Toluidindioxalat 1045.
Bornträger (A.), Verwertung d. Weinrückstände 530. 582. — Best. d. Zuckers u. polarimetrische Unterss. bei Süfsweinen 710. 818.
Borsche (G.) und Brünjes (F.), Überführung v. Chlorcalcium in Chlormagnesium u. kohlensauren Kalk 351*.
Bourcart (E.), Dibenzylketon 80. — Bromderivv. d. Dibenzylketons 80.
Bourgeois (L.), Darst. krystallisierter Orthosilikate v. Kobalt u. Nickel 244.
Bourquelot u. Grimbert, Best. der Zuckerarten 200.
Boutzoureano, Selenite 964.
Bouveault (L.), siehe: Hanriot (M.).
v. Boyen (E.), Bild. höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe 287.
Boymond (M.), Fehling'sche Pastillen 381.
Brackett (R. N.), siehe: Branner (J. C.).
Bradley (W. P.), Disalicylaldehyd 72.
Braem (C.), Unterss. d. Degenerationserscheinungen pathogener Bakterien im destillierten W. 458.
Braive (E.), Grisoutit 960.
Brandis (E.), Kondensationen mit d. α-Naphtalinaldehyd 682.
Branner (J. C.) u. Brackett (R. N.), Olivinfels (Peridotit) aus Pike County 486.
Brasch (R.), siehe: Kehrmann (F.).
Brauer (J. E.), Wie lassen sich die toten Punkte bei der Kunsthefenbereitung umgehen? 1004.
Braun, Entstehung der festen fossilen Brennstoffe 894.
Brauner (B.) Experimentalunterss. über d. periodische Gesetz 238. 397. 634. — Basis d. Atomgewichte 276. — Konst. einiger Metallchloride 667.
Brauns (R.), Ätzfiguren an Steinsalz und Sylvin 163.
Bréal (E.), Fixierung v. Stickstoff durch d. Leguminosen 1053.
Bredig (G.), siehe: Will (W.).
Breinl (F.), Analyse d. Türkischrotöle 214.
Bremridge (R. H.) u. Baker (B.), Verbrennung in feuchtem u. trockenem Sauerstoff 232.
Brenner, Verss., betreffend das Absaugen d. Grubengases auf d. Königsgrube im Wurmreviere 224°.
Brenstein, Zincum oxydatum purum, Ph. Germ. II. 341.
Breuig (J.), Bakteriologische Unters. d. Trinkw. d. Stadt Kiel 152.
Breyer (Th.), Best. d. Raffinose im Rohzucker 201. — Gasentwickelungsapp. mit kontinuierlichem Abflufs d. Abfallfl. 627.
Brieger (L.), Bakterien u. Krankheitsgifte 722.
Brieger (O.), Funktion d. Magens bei Phthisis pulmonum 607.
Brin's Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft, Verbessertes Bleichverfahren 352*.
Brin's Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft und Chapman (L.), Gewinnung von Sauerstoff u. Stickstoff aus atmosphärischer Luft 351*.
Brociner (A. L.), Einw. v. Schwefels. auf Campher u. seine Halogenderivv. 928.
Brown (H. T.) u. Morris (G. H.), Best. d Molekulargewichtes d. Kohlehydrate 122. 285. — Amylodextrin v. W. Nägeli 124. 285.
Brücke (E.), Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe 199.
Brückner (C.), siehe: Hecht (W.).
Bruelle, Einw. v. Campher a. Betol 81.
Brünée, Erwärmungsapp. für Beobachtungen am Mikroskop 676.
v. Brüning (G.), Methylhydrazin 591.
Brünjes (F.), siehe: Borsche (G.).
Brugman (W. F.), Best. d. Kupfers mittels Cyankalium 813.
Brugnatelli (E.), Auffindung d. Quecksilbers in org. Fll. 614.
Bruhns (W.), Mineralsynthese 886.
Brullé (R.), Reaktionen d. Öle mit Silbernitrat 380.
Brun (E.), Ein dem Atacamit analoges Kupferoxybromid 316.
Brunnemann (C.), Proben aus d. neuerlich aufgedeckten Kalisalzschichten im Salzwerk Inowraclaw 475.

Brunner (A.), Neue Methode organischer Synthese 436.
Brunner (H.), Jacobi's thymolisiertes Cresolphenol 102. — Nitroprussidnatrium als Reagens auf kaustische Alkalien u. alkal. Erden 376. — Synthese v. Doppelsulfiden d. Alkalimetalle u. d. Metalle d. Eisengruppe 554. — Hydrochinon u. Chinon d. Ditolyls 42.
Bucca, Krystallform d. Dichlormaleïns. 493.
Bucher (E.), Oxydation d. p-Tolylbenzylketons 445. — p-Methylbenzil u. Benzil-p-carbons. 1049.
Buchka (K.) u. Sprague (Ch.), Thiacetessigester 911.
Buchner, Bakterientötende Wrkg. des zellenfreien Blutserums 601.
Buchner u. Segall, Gasförmige antiseptische Wrkgg. d. Chloroforms 460.
Buchner (E.), Ein Isomeres d. Glyoxalins 681.
Budde (V.), Bewegung d. Dampfes bei Desinfektion in Dampfapp. 337.
Budrin (P.), Düngungsverss. 432°.
Budweiss (F. G.), Einfl. d. Phosphors. u. Stickstoffdüngung auf d. Größenverhältnisse d. Zuckerrübe 432°.
Bufalini (G.), Chinojodin 151.
Buisson (C.), Kunstwein 1005.
Bukowsky (A.), Bestandteile d. Lycopodiumöles 156.
Bullock (Ch.), Darst. u. Eigenschaften v. metallischem Mangan 284.
Bunge (N.), Anw. d. Kaolinkugeln u. d Salet'schen Pipette bei d. Gasanalyse nach Bunsen 698.
Bunzl (R.), siehe: Pictet (A.).
Burch (G. J.) u. Marsh (J. E.), Dissociation v. Amindämpfen 899.
Burchard (O.), Äthylenphenylhydrazin 1046.
Burton (W. M.), siehe: Remsen (I.) u. siehe: Williams (G. H.).
Busch (M.), siehe: Paal (C.).
Busek (R.), Ferrochrom u. Chromstahl 419.

Cadéac u. Meunier (A.), Antiseptische Wrkg. d. äth. Öle 1030.
Cailletet (L.) u. Colardeau (E.), Zustand d. Materie in d. Nähe d. kritischen Punktes 353. 730.
Camerer (W.), Best. d. Harns. im menschlichen Urin 817.
v. Camerlander (C.), Mährischer Hohe-Haide-Kammzug 1068.
Cameron (Ch. A.) u. Macallan (J.), Selens. u. andere Verbb. d. Selens 18. 238.
Canalis (P.), Desinfektion d. Eisenbahnwagen 337.
Candlot, Einfl. d. Chlorcalciums auf. d. Abbinden v. Portlandcement 270.
Carles, Lösungsmittel für Naphtol 343.
Carnegie (D. J.), Einw. v. Eisenchlorid auf KJ. 612. — Neues krystallinisches Hydrat d. Thalliumoxydes 738.
Carnot (A.), Zus. u. Eigenschaften der Steinkohle 162. — Verteilung u. Ursprung d. Phosphors in d. Stein- u. Cannelkohle 162. — Molybdate, Wolframiate u. Vanadate v. Kobaltammoniak 399. — Wolframate u. Vanadate d. Kobaltammoniaks 400. — Maßanalytische Best. v. Ag, Hg u. Tl. mittels KJ 514.
Carrara (G.), Sulfoderivv. d. p-Propyl-m-chlortoluols 35. 126. — Bildung v. Säurechloriden 589.
Caruso-Pecoraro (G.), siehe: Cavello (V.).
Casati (F.), Magisterium bismuthi als Ersatz d. Jodoforms 607.
Casoria (E.), Veränderungen in d. Lava d. Vesuvs 894.
Cassal (Ch. E.), Nahrungsmittelfälschungen in England 154.
Cassella (L.) u. Co., Thioflavine 533.
Cathrein (A.), Krystallform d. Baryts v. Valsugana (Tirol) 162. — Beiträge zur Mineralogie Tirols 262. — Petrographische Notizen aus d. Salzburger und Tiroler Alpen 485. — Neue Flächen am Quarz 887.
Catlett (Ch.), siehe: Clarke (F. W.).
Cavello (V) u. Caruso-Pecoraro (G.), Diurethische Eigenschaften d. Caffeïns 150.
Cayoto, Ein neues Tannin 960.
Cazeneuve (P.), Nachw. d. Verunreinigung d. Alkohole durch $KMnO_4$ 212. — Molekulare Verbb. d. Camphers 366. — Oxydierende Wrkg. d. Nitrosocamphers unter d. Einfl. d. Lichtes 412. — Monochlorcampher 502. — Neuer Monobromcampher 765.
Cazeneuve (P.) u. Hugounenq (L.), Homopterocarpin u. Pterocarpin 91.
Cerny (K.), Trinkwässer v. Pardubitz 92.
Cesaro (G.), Reaktionsgeschwindigkeit v. Marmor u. isländischem Kalkspat mit einigen Säuren 14. — Relation zw. d. Reaktionsgeschwindigkeit d. Kalkspats auf Säuren und der optischen Elastizität 14.
Chabrié (C.), Synthese aromatischer Selenverbb. 407. — Synthese aromatischer, sauerstoffhaltiger Selenverbb. 873.
Champigny u. Choay, Arseniate d. Chinins 503.
Chapman (A. C.), Zinkglykosat 404.
Chapman (L.), siehe: Brin's Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft.
Chatard (Th. M.), Best. v. W. u. Kohlens. in natürlichen u. künstlichen Salzen 193. — Urao 477.
Chauveau (A.), Zusammenhang zwischen pathogenen u. saprogenen Bakterien 1029.

— Veränderlichkeit v. Bacillus Anthracis 1029.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, Trennung naphtalindisulfosaurer Salze 984*.
Chenevier (A.), Unters. des Berlinergrüns 60.
Chininfabrik Braunschweig, Farbenreaktion d. Cocaïns 814.
Chittenden (R. H.), Einfl. v. Urethan, Paraldehyd, Antipyrin u. Antifebrin auf d. Eiweifsumsatz 1057.
Chittenden (R. H.) und Wyckoff-Cumins, Natur und Zus. d. Myosins 594.
Choay, siehe: Champigny.
Chodat (R.) u. Chuit (Ph.), Unterss. über Lactarius piperatus 144.
Christ (G.), Heifsluftmotor 1009.
Chroustchoff (P.), Elektrische Leitungsfähigkeit v. Salzlsgg. 172. 173. 174.
Chroustchoff (P.) u. Pashkoff (V.), Elektrische Leitungsfähigkeit v. Salzgemischen 174.
Chuard (E.), Salpeters. im Regenwasser 467.
Chuit (Ph.), Derivv. d. Lactars. 467. — Siehe: Chodat (R.).
Ciamician (G.), Verwandlung d. Pyrrols in Tetramethylendiamin 494.
Ciamician (G.) u. Anderlini (F.), Tetrabromdiallyle 489. 909.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Unterss. über d. Apiol 72. 589. 913. — Derivv. d. Dichlormaleïnimids 493. 912.
Ciamician (G.) u. Zanetti (C. U.), Umwandlung d. Pyrrols in Tetramethylendiamin 585.
Ciamician (G.) u. Zatti (C.), Eulyt 118. — Derivv. d. Indols 762.
Claasen (E.), Cephalanthin, ein Bitterstoff 258.
Claessen (C.), siehe: Michaelis (A.).
Claisen (L.) u. Ehrhardt (E. F.), Darst. d. Acetylacetons u. seiner Homologen 28.
Clark, siehe: Cotta.
Clarke (F. W.), Neues Vorkommen v. Gyrolith 664.
Clarke (F. W.) u. Catlett (Ch.), Platinhaltiges Nickelerz v. Canada 165.
Claus (A.), Konst. d. Benzols 362.
Claus (A.) u. Davidsen (N.), Chlor-ptoluylss. 180.
Claus (A.) u. Kunath (H.), Bromtoluylsäuren 129.
Clowes (F.), Niederschläge v. Bariumsulfat aus Grubenwässern 568.
Cohen (J. B.), siehe: Evan (T.).
Cohn (F. O.), Einw. d. künstlichen Magensaftes auf Essigsäure- u. Milchsäuregärung 457.
Cohn (R.), Auftreten von Benzamid im Harn 1056. — Verhalten d. salzsauren Tyrosinäthyläthers im tierischen Stoffwechsel 1055.
Colardeau (E.), siehe: Cailletet (L.).
Colasanti (J.), Reaktionen d. Kreatinins 197.
Collie (N.), Verbb. d. Tribenzylphosphinoxyds 79.
Collot, siehe: Levy (M.).
Colman (H. G.) u. Perkin jun. (W. H.), Acetopropyl- u. Acetobutylalkohol 23. 285.
Colson (A.), Farbstoffe aus dem Tetrabenzyläther d. Benzidins 134.
Combes (A.), Einw. d. Diamine a. Diketone 133.
Comboni (E.), Destillationsapp. 838. — Trauben, Moste u. Weine aus mit Kupferpräparaten behandelten Weinbergen 952.
Comey (A. M.) u. Jackson (C. L.), Natriumzinkate 241.
Commelin, siehe: Bailhache.
Condorelli-Mangeri (A.), Numerische Variationen d. Mikroorganismen in d. Luft v. Catania 464.
Conrad (M.), siehe: Hecht (W.).
Conrady (E.), siehe: Wallach (O.).
Coppola (F.), Ursprung d. Harnstoffs im tierischen Organismus 875.
Costa (T.), Brechungs- und Dispersionsvermögen d. aromatischen Verbb. 783.
Coste (J. H.), siehe: Meldola (R.).
Cotta u. Clark, Unterschied zwischen Vor- u. Nachmilch 1081.
Crafts (J. M.), siehe: Friedel, C.
Crampton (C. A.), Borsäure als Bestandteil d. Pflanzen 49 — Spez. Gew. einiger Fette u. Öle 119. — Pipette für Zuckersäfte 506.
Credner (F.), Kohlensäuregehalt d. Thermalsoolbäder in Bad Nauheim 166.
Crookes (W.), Seltene Erden 20.
Cropf, Spaltpilzunterss. in d. Kuhmilch 583.
Crosa (F.), siehe: Fileti (M.).
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Wertbest. v. kaustischem Natron 209. — Bedingungen d. Einw. v. Salpetersäure 283. — Acetylderivv. d. Cellulose 790.
Cuboni (G.), Filzkrankheit d. Weinstocks 928°. — Mittel gegen d. Peronospora 952.
Culmann (C.) u. Gasiorowski (K.), Einw. v. Zinnsalz auf Diazokohlenwasserstoffsalze 498.
Cunningham (D.), Kommabacillen 846.
Curchod (A.), siehe: Levy (S.)
Curschmann, Gesundheitslehre 586°.
Curtius (Th.), Ersatz v. Ketosauerstoff durch d. Azogruppe $(N_2)''$ 686. — Darst. v. Hydrazinverbb. 719*.
Curtman (O.), Nachw. d. Harnzuckers 199.

Dafert (F. W.), Erster Jahresbericht d. kaiserlich brasilianischen landwirtschaftlichen Reichsversuchsstation 773.
Dagger (J. H. J.), Darst. d. Legierungen d. Aluminiums u. Siliciums im elektrischen Ofen 949.
Dahl & Co., Thio-p-toluidine u. Darst. einer Sulfos. aus dem in Spiritus schwer löslichen Teile ders. 352*.
Dalmer (K.), Section Tenneberg 1066. — Sektion Collmnitz 1068.
Damien (B. C.), App. zur Best. d. Schmelzpunktes 171.
Dangers (G.), Unterss. d. flüchtigen Fettsäuren d. Butter 504. — Flüchtige Fettsäuren d. Butter u. d. Käses in d. Niederlanden 716.
Daniel (L. E.), Ggw. v. Inulin in d. Blütenköpfen gewisser Kompositen 443. — Siehe: Lazard (P.).
Darapsky (L.), Kröhnkit 163. — Atakamit in Chile 891.
Dastre (A.), Physiologische Rolle d. Milchzuckers 296.
Daubrée, Meteorit aus einem Boden in Algier 167.
Davenport (B. F.), Reichert's Butterprüfung 716. — Konstantes Wasserbad 838. — Milchanalyse 998.
Davidsen (N.), siehe: Claus (A.).
Day (D. F.), Mineralische Prodd. d. Vereinigten Staaten 1887 927.
Dehnst, Reinigung von Rohnaphtalin 431*.
Deiss, Nachw. v. Baumwollsamenöl im Olivenöl 719.
Delachanal, siehe: Vincent (C.).
Delauney, Reihe d. Atomgewichte d. Elemente 897.
Delaurier, Anw. gefärbter Gläser in d. Photographie 427.
Delbrück, Tote Punkte bei d Kunsthefebereitung 950. — Wie verschafft man sich die richtige Hefenrasse? 951.
Delisle (A.), Reduktion d. o-Sulfobenzoësäurechlorids 683.
Demjanoff (N.), siehe: Gustavson (G.).
Deninger (A.), Einw. v. nascierender salpetriger Säure auf verschiedene Amine, sowie phenolartige Körper 873.
Dennis (L. M.), Eine einfache Säurepumpe 117.
Dennstedt (M.), c-Dimethylpyrrole 682. — Die im Dippel'schen Öle enthaltenen c-Dimethylpyrrole 682.
Dennstedt (M.) u. Lehne (A.), c-Methylpyrrole 681.
Deschamps (E.), siehe: Grancher (J.).
Desesquelle (M.), Campherphenole 562.
Detlefsen (E.), Lichtabsorption in assimilierenden Blättern 851.
Devaux (H.), Mechanismus d. Gasaustausches bei den submersen Wasserpflanzen 1052.
Deville (S. C.), Studie über d. Steinkohlengas 526.
Dian (A.), Nitroderivv. d. Apiolsäure 590.
Dickmann (F.), Best. d. Glycerins 995.
Dieterich (E.), Elektrischer Gebläseapp. 589. — Alkaloidbest. in chlorophyllhaltigen Extrakten 542. — Indifferente Eisenoxydverbb. 673. — Ausfällen d. Narkotins aus wss. Opiumauszügen mit Ammoniak 674. — Morphinbest. 942.
Dietrich (Th.), Best. d. Fettes d. Milch 517.
Dittrich (M.), siehe: Auwers (K.).
Dixon (A. E.), Isothiocyanide 78. — Ein verbesserter App. zum Gebrauch beim Trocknen v. Verbrennungsröhren 231. — Thiocarbimide 924.
Döbner (O.) u. Kuntze (P.), Berichtigung über $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin 416.
Dohme (A. R. L.), siehe: Remsen (I.).
Dott (D. B.), Methylorange 53. — Narceïn 1049.
Dowdeswell (G. F.), Neue chromogene Bakterienart 463.
Dralle (Ch.), siehe: Schall (C.).
Drechsel (E.), Spaltungsprodd. d. Caseïns 92.
Dressel (O.), siehe: Guthzeit (M.).
Drory (W. L.), Einige Salze u. Derivv. d. Truxillss. 752.
Drown (Th. M.) u. Martin (H.), Best d. organischen Stickstoffs in Wässern 192.
Dschenfzig (Th.), Zerlegung v. Bariumsaccharat 829.
Duclaux, Intracelluläre Ernährung 45.
Duisberg (C.), siehe: Griess (P.).
Dunstan (W. R.), Vork. v. Skatol im Pflanzenreiche 144.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. blauer Farbstoffe aus substituierten Diaminen u. Nitrosokörpern 832*.
Durin (E.) Rolle d. Zuckers u. seine Entwickelung während d. Wachstums d. Rüben 370.
Duter (E.), Elektrolyse d. destillierten Wassers 354.
Duvillier (E.), Diäthylamido-α-propions. 402. — Einw. v. Triäthylamin auf Brom α-Buttersäure- u. Brom-α-propionsäureäther 490.

Ebermann (C. A.), Anbauwert verschiedener Zuckerrübenvarietäten 432°.
Ebstein (W.), Einfl. d. Kohlens. auf d. diastatischen Fermente 1028.
v. Eckenbecher (C.), Anbauverss. d. deutschen Kartoffel 432°.
Eckhardt (F.), siehe: Lintner (C. J.).
Egeling (C. G.), Ozonw. 341.
Egger (E.), Bedeutung d. Diphenylamin-

reaktion bei d. Prüfung d. Weines 196. — Best. d. Extraktes im Weine 524.
Eggertz (C. G.) u. Nilson (L. F.), Moos- u. Moorerde 505.
v. Ehrenwerth (J.), Brennen v. Magnesit u. Öfen hierfür 248°.
Ehrhardt (C. F.), siehe: Claisen (L.).
Ehrlich (E.), Oxydation d. o-Zimmtcarbons. 797.
Einhorn (A.), Überführung d. Anhydroecgonins in Pyridin 89. — Ecgonin u. Anhydroecgonin 188.
Einhorn (A.) u. Gehrenbeck (C.), Derivv. d. p-Nitrozimmtaldehyds 926. — Einw. von o-Nitrozimmtaldehyd auf Malons. 926.
Eisenberg (J.), Keimfreie Milch 309.
Eckbom (A.) u. Mauzelius (R.), Monofluornaphtaline 449.
Ekstrand (A. G.) u. Mauzelius (R.), Molekulargew. d. Maltose u. einiger inulinartiger Kohlehydrate 444.
Elbs (K.), Reduktion d. Diphenyltrichloräthans 670.
Elbs (K.) u. Hörmann (O.), Diphenoltrichloräthan u. p-Dioxystilben 182.
Ellis (G. E. R.), Best. v. Kupfer mit KCy 860.
Emery (W. O.), siehe: Anschütz (R.).
Emich (F.), Amide d. Kohlens. 321.
Emmerling (A.), Wertschätzung d. Wiesenheues 722.
Engel (R.), Chlorhydrate v. Metallchloriden 240. — Wirkg. d Salzsäure auf d. Löslichkeit v. Bleichlorid 246. — Einw. d. Salzsäure auf d. Löslichkeit d. Kupferchlorürs 247.
Engelmann (Th. W.), Blutfarbstoff als Mittel, um den Gaswechsel v. Pflanzen im Licht und Dunkel zu untersuchen 145.
Engler (C.) u. Lisenko, Naphtaindustrie in Baku 958.
Ephraim (J.), Rubeanwasserstoff 687
Erdmann (H.), Umlagerung v. Oxyimidoverbb. 570 — Fortschritte d. Farbenindustrie 248°. — Färben v. Haaren u. Federn 431*. — Abkömmlinge u. Umwandlungen d. Benzallävulins. 1025. — Phenylangelikalakton 1048.
Erlenmeyer jun. (E.), Synthese v. Phenylbrenztraubens. 252. — Verh v. Ammoniak u. organischen Basen gegen phenoxakrylsaures Natron 252.
Erwig (E.) u. Königs (W.), Pentacetyldextrose 250. — Acetylderivv. d Chinas. 251. — Fünffach acetylierte Galaktose u. Dextrose 748.
Escherich, Pathogenese d. Verdauungsstörungen d. Säuglings 584.
Eschweiler (W.), Best. d. Formaldehydes 707.
v. Esmarch (E.), Schicksal d. pathogenen Mikroorganismen im toten Tierkörper 884.
Esop (J. V.), Gewinnung d. Sulfo- u. Ferrocyans a. Gasreinigungmassen 124. — Darst. v. Schwefelnatrium 418.
Etti (C.), Chemie d. Gerbss. 871.
Evan (T.) u. Cohen (J. B.), Oxydations. prodd. v. Acenaphten 415.
Evans (N. P.), siehe: Anschütz (R.).
Evans (R. E.), siehe: Meldola (R.).
Ewald (A.), Histologie u. Chemie d. elastischen Fasern u. d. Bindegewebes 798.
Eyerman (J.), Mineralogie der French Creek Minen 932.
Eymonnet (E.), Neue Anwendungsweise v. Jod 156.

Faber (H.), Kondensierte Milch u. Best. d. Caseïns u. Milchalbumins 521.
Falck (A.), Chloratwirk. 344.
Falk (F.), Hydroxylamin 605.
Falk (J.), Zersetztes Ammoniumjodid zu entfärben 1032.
Falk (R.), Galvanische Niederschläge v. Zink, Zinn, Kupfer u. Nickel 831*.
Falkson (G.), Physiologische Wirk. d. Isatropylcocains 1057.
Farbenfabriken vorm F. Bayer u. Co., Darst. von gelb- bis rotbraunen Baumwollfarbstoffen 223*. — Darst. v. braunen direkt färbenden Azofarbstoffen a. Bismarckbraun 350*. — Darst. v. gelben bis braunroten direkt färbenden Farbstoffen a. Bismarckbraun 356*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus d. β-Naphtylamin-δ-monosulfos. 832* — Siehe: Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Darst. v. Schwefelderivv. d. p-Diamine u. zur Umwandlung ders. in schwefelhaltige Farbstoffe 431*.
Favier, Sprengstoffe 429.
Fawsitt (Ch. A.), Vulkanisation v. Kautschuk 223.
Feist (F.), Dehydracets. 324.
Feit (W.), Best. des Thalliums u. Quecksilbers 195. — Kaliborit 890.
Feitler (S.), Molekularvolume aromatischer Verbb. 433.
Feldmann (M.), siehe: Melikoff (P.).
Ferrand (E.), Gefälschter Safran 982.
Ferrier (C.), Unters. d. Palmen- u. Coprasöles 704.
Féry (C.), siehe: Baillle (J. B.).
Fessenden (R. A.), Schnelle Filtration 624.
Fichtner, Globulinbest. in Ascitesfil. 371.
Fick (A.), Wirkungsart d. Gerinnungsfermente 456.
Filehne (W.), Der Harn bei d. Acetylphenylhydrazin- (Pyrodin-) Vergiftung u. d. Heller'sche Probe 605.

Fileti (M.) u. Crosa (F.), o-Brom-p-toluyls. u. Chlornitro-p-toluyls. 683.
Filippi (A.), Vergiftung durch Skorpionenöl 603. — Vergiftung durch Benzol 605.
Finkener, Trennung d. Kupfers v. Antimon 380.
Firbas (R.), Die in d. Trieben v. Solanum tuberosum enthaltenen Basen 369. 879.
Fischer (B.), Verunreinigungen d. Handelssalicylss. u. deren Nachw. 198.
Fischer (Bern.), Löslichkeit d. Phenacetins 561.
Fischer (E.), Trinitrohydrazobenzol 591. — Studien in d. Zuckergruppe 672. — Optisches Drehungsvermögen d. Zuckerarten 677. — Reduktion v. Säuren d. Zuckergruppe 680. — Reaktionen d. Phenylhydrazins u. Hydroxylamins 686. — Darst. v. o-Nitrobenzaldehyd 1008*.
Fischer (E.) u. Ach (F.), Phenylhydrazone 651.
Fischer (E.) u. Meyer (J.), Oxydation d. Maltose 682.
Fischer (E.) u. Passmore (F.), Bild. d. Phenylhydrazide 1045.
Fischer (F.), Heizungs- u. Lüftungsanlagen 221. 222. — Beurteilung d. für häusliche Zwecke bestimmten Wassers 800. — Erzeugung u. Verwendung v. Kälte 832°.
Fittig (R.) u. Parker (G.), Kondensation von Ketonss. mit zweibasischen Säuren 679.
Fizia (B.), Abfallwässer d. Cellulosefabrik in Rattimau 95.
Flawitzky (F.), Rechtsterpen d. Nadeln v. d. sibirischen Ceder 986.
Flechner (R.), Aluminiumfrage 864°.
Flechsig (E.), siehe: Weiske (H.).
Fleischmann (W.), Fettbest. in Molkereien 817.
Fleissner (F.), siehe: Lippmann (E.).
Fletcher (L.), Meteoreisen mit krystallisiertem Chromit aus Greenbrier 937. — Meteoreisen aus d. Distrikte Nejed 937.
Flückiger (F. A.), Strychnos Ignatii 224°. — Arsennachw. 378. — Best. d. Morphingehaltes d. Opiums 715. 716.
Fock (A.), Krystallographisch-chemische Unterss. 644. — Rheometrische Methode zur Best. des Aschengehaltes v. Zuckerprodd. 707.
Fölsing, Best. des Gerbstoffs im Sumachextrakt 208.
Förster (O.), Reinigung des Lackmusfarbstoffes 507. — Best. d. Salpetersäurestickstoffes nach d. Kjeldahl'schen Methode 511.
Förster (W.), Dezimalteilung d. Quadranten 575.
Fokker (A. P.), Milchsäureferment 258.
Formánek (J.), Rubeanwasserstoff 912.
Forsling (S.), Zwei β-Bromnaphtalinsulfoss. 257.
Forte (O.), Naphtylamidoessigs. 503.
Foth (G.), Einfl. der CO_2 auf d. Gärthätigkeit d. Hefe 843.
Fouqué (F.), Glasfluſs 418.
Fowler, Methode zur Best. d. Harnstoffes 515.
Fox (J. J.), siehe: Frankland (P. F.).
Fränkel (C.), Die desinfizierenden Eigenschaften d. Kresole 459.
Franchimont (A. P. N.), Einfl. gewisser Atomgruppen auf d. Einw. d. Salpeters. auf organische Verbb. 361. — Wirk. d. Salpeters. auf organische Körper 569.
Franchimont (A. P. N.) u. Klobbie (E. A.), Einw. d. Salpeters. auf organische Körper 360.
Frank, Ölbleiche 425.
Frank (B.), Assimilation elementaren Stickstoffes durch d. Pflanze 290.
Franke (B.), Herst. einer Luftleere 628.
Frankel (L. K.), siehe: Smith (E. F.).
Frankland (E.), Beiträge zur Chemie d. Akkumulatoren 730.
Frankland (G. C.), siehe: Frankland (P. F.).
Frankland (P. F.), Frankland (G. C.) u. Fox (J. J.), Unterss. über d. reinen Gärungen 1027.
Fraser (Th. R.), Strophantus hispidus 1034.
Freda (P.), Verfälschungen d. Kupfersulfats 425. — Kupfersulfat z. Bekämpfung d. Peronospora 774.
Freer (P.), siehe: Michael (A.).
Fresenius (H.), Berlin. Soolquellen 617.
Fresenius (R.) u. Hintz (E.), Best. d. Siliciums u. Eisens im Kryolith 193.
Freund, Dissociation v. Propyl-, Normal- u. Isobutylchlorid 985.
Freund (M.), Verwandlung d. Trinitrohydrazobenzols in Mononitrosodinitroazobenzol 289. — Hydrastin 574. 764. — Zur Abwehr 1045.
Freund (M.) u. Lachmann (S.), Hydrastin 768.
v. Frey (E.), Kohlensäuregehalt d. Luft in u. bei Dorpat 233.
Fricke (E.), Kunstkaffee 154.
Friedburg (L. H.), Wirksames Prinzip d. Lab 844.
Friedel (C.), Linkscamphers. 82. — Mesocamphers. 82.
Friedel (C.) u. Crafts (J. M.), Zers. d. Sulfoss. durch Phosphors. 364.
Friedel (G.), Ein neuer Quarzzwilling 162.
Fromm (E.), Disulfone u. Trisulfone 647. — Siehe: Baumann (E.).
Fromm (E.) u. Baumann (E.), Thioderivv. d. Ketone 27.
Frommann (C.), Lebensvorgänge in tierischen Zellen 373.

Fuchs (F.), Best. d. Kohlens. nach d. Volum 378.
Fuchs (K.), Krystallisation 161. — Toter Raum u. Glühen d. Platins in Alkoholdämpfen 176. — Einfl. der Kapillaritätskonstanten auf chem. Prozesse 899.
Fuhrmann (A.), Differentialgleichung chem. Vorgänge dritter Ordnung 355.

Gabriel (S.), Bromäthylamin 684. — Äthylenbasen 685.
Gabriel (S.) u. Hausmann (J.), Einw. d. o-Cyanbenzylchlorids auf Natracetessigester 680.
Gabriel (S.), Wirkg. v. heifsem W. auf verschiedene Eiweifskörper 988. — Nährwert d. Eiweifskörper 1062.
Galitzine (B.), Wirkungsweite d. Molekularkräfte 1012.
Ganswindt (A.), Unsere Verbandstoffe vom textil-chemischen Standpunkte 770.
Gantter (F.), Best. d. Gerbstoffes mit Chamäleon 945.
Gasiorowski (K.), siehe: Culmann (C.).
Gastine (G.), Alkoholische Gärung des Honigs u. Darst. des Meths 956.
Gatellier (E.) u. L'Hôte (L.), Gehalt d. Weizensamen an Kleber 159.
Gatellier (E.), L'Hôte (L.) u. Schribaux, Künstliche Kreuzung v. Weizen 160. — Wachstum des Weizens 348.
Gattermann (L.), Alkylenderivv. d. Phenoläther 72. — Siehe: Pfitzinger (W.).
Gattermann (L.) u. Jacobson (P.), Geschichte d. Primulins 181.
Gautier (A.), Fixierung v. Stickstoff 565.
Gautier (A.) u. Hallopeau (L.), Einige Metallsulfide 20.
Gautier (A.) u. Mourgues (L.), Alkaloide d. Leberthrans 767.
Gawalowski (A.), Wasserstoffsuperoxyd, dessen Bereitung u. Unters. 108. — Trinkwasseranalysen 508. — Trennung ätherischer Lsgg. von wss. Fll. 626. — Mährischer Kalkstein 890.
Gehrenbeck (C), Methode, Wasserstoff u. Stickstoff gleichzeitig zu bestimmen 508. — Siehe: Einhorn (A.).
Geissler, Seifen 580.
Gerlach (G. Th.), Von J. A. Groshans aufgefundene Densitätszahlen 176. — Spezifische Gewichte v. wss. Lsgg. 506. — Vaporimeter 625.
Gerlóczy (S.), Praktische Desinfektion v. Abfallstoffen 338.
Gernez (D.), Einw. der neutralen Molybdate d. Mg u. Li a. Weins. 26. — Einw. v. Äpfels. auf Ammoniummolybdat 402.
Gerrard (A. W.) u. Symons (W. H.), Ulexin 257.
Gesellschaft für Chemische Industrie, Darst. von Tetrazofarbstoffen a. d. Äthylenäther d. p-Amidophenols 431*. — Darst. v. β-δ-Amiponaphtol 832*. — Darst. v. gelben u. orangegelben Azofarbstoffen aus Äthylendiphenyldiamin u. Äthylen-o-ditolyldiamin 864*.
Gessner (C.), Bakterien im Duodenum d. Menschen 45.
Geuns, siehe: Van Geuns.
Giacosa (P.) u. Loave (M.), Rinde v. Xanthoxylon senegalensis 141.
Gianetti (C.) u. Vogel (J. H.), Torfstreudünger 248⁰.
Giesel (F.), Natürliches Vorkommen v. Cinnamylcocaïn in d. Cocablättern 765. — Vermeintliche Cocaïnreaktionen u. Hygrin 994. — Siehe: Liebermann (C.).
Gilbert (H.), Prüfung d. Cassiaöles 941. — Prüfung d. Ricinusöles 995.
Gintl (W.), Wollwäscherei 94.
Giraud (H.), Rkk. d. Dimethylanilins 132. — Analyse d. Methylaniline 517.
Girard (P. J. S.), Verfälschung d. Pflanzenöle 475. 863. 864.
Gladstone (J. H.) u. Hibbert (W.), Molekulargewicht d. Kautschuks 189. 370. — Atomgewicht d. Zinks 243. 399.
Gladstone (J. H.) u. Perkin (W. H.), Beziehungen zwischen d. magnetischen Rotationsvermögen d. Stickstoffverbb. u. ihrem Lichtbrechungs u. -zerstreuungsvermögen 393.
Gläser (M.) u. Morawski (Th.), Einw. v. Bleisuperoxyd auf organische Substanzen in alkal. Lsg. 787.
Glatzel (E.), Darst. v. Mangan aus Manganchlorür u. Magnesium 1043.
Godard (E.), Anfertigung u. Übertragen photographischer Abdrücke auf Porzellan u. Fayence 248⁰.
Goddefroy (R.), Best. d. Holzschliffs im Papier 218.
Göbel (H.), Mafsanalytische Best. von Na_2CO_3 neben NaOH 194. — Best. von Chinin u. Cinchonidin in d. Chinarinden 521.
Göhring (C F.), Sauerstoffentwickler 114. — Reinigung d. Abfallwässer 299.
Goeldner (M.), Farbenrk. d. Cocainum muriaticum 515. 703.
Goldschmid, Silikatformeln 676.
Goldschmidt (V.), Chemisch-mineralogische Betrachtungen 659.
Goldschmiedt (G.). Einw. v. Kalilauge auf Alkylhalogenverbb. d. Papaverins 879.
Goldschmiedt (G.) u. Strache (H.), o-Dicarbonss. d. Pyridins 87. — Papaverins. 880.
Goppelsröder (F.), Kapillaranalyse 52.
Gore (G.), Best. d. Konzentration v. Fll. durch die Volta'sche Wage 176.
Gorgeu (A.), Manganoxyde 67. — Einw. d. Luft a. $MnCo_3$ 68.
Gossage (F. H.) u. Mathieson (Th. T.),

Darst. v. Schwefelnatrium u. Schwefelkalium 830*.
Gottbrecht, Fäulniswidrige Eigenschaften d. Ammoniaks 845.
Gouy, Verbreiterung d. Spektrallinien d. Metalle 177.
Graebe (C.), Synthese d. Euxanthons 182
Graham (R. O.), siehe: Remsen (I.).
Grancher (J.) u. Deschamps (E.), Typhusbacillus im Boden 464.
Grandis (V.), Krystalle im Kerne d. Zelle d. Nieren u. d. Leber 51.
Grandval (A.), siehe: Lajoux (H.).
Grassi-Cristaldi (G.), Santoninphenylhydrazin 597.
Green (A. G.), Einw. v. Schwefel a p-Toluidin 75. — Konst. d. Primulins 78.
Green (J. R.), Keimung d. Knollen von Helianthus tuberosus 850.
Greene (Ch.), Wismutoxyjodid 99.
Greene (W. H.), Aceto-m-nitrobenzoësäureanhydrid 871. — Siehe: Hooker (S. C.).
Greene (W. H.) u. Hooker (S. C.), Anwesenheit v. Lapachos. im Bethabarraholz 187.
Gréhant u. Quinquaud, Harnstoffbest. im Blute u. in d. Muskeln 208.
Greim (G.), Granatgneis u. Graphitschiefer bei Gadernheim 165.
Gretél (A.), Vers. zur Konservierung v. Grünfutter mittels Schwefelkohlenstoff 432°.
Griesmayer (V.), Ein reduzierender Bestandteil d. Hefe 29.
Griess (P.) u. Duisberg (C.), Benzidin u. Benzidinsulfonsulfoss. 927.
Griffiths (A. B.), Anwesenheit v. Salicyls. in gewissen Gattungen d. Liliaceen 466.
Grimaux, Polymerisation d. Epichlorhydrins 119.
Grimbert, siehe: Bourquelot.
v. Grobert (J.), Aschenbest. im Zucker 994.
Gröger (M.), Gasbrenner für Laboratoriumszwecke 305.
Grosset (Th.), siehe: Beilstein (F.).
Grossier (L.), Best. d. D. v. Butterfett 520.
Grossmann (G.), Reduktion v. Amarin 757.
Groth (P.), Molekularbeschaffenheit der Krystalle 931.
Grüfsner (A.), siehe: Benedikt (R.) u. siehe: Hazura (K.).
Grüfsner (A.) u. Hazura (K.), Oxydation ungesättigter Fettss. aus Kaliumpermanganat (III. Abhandlung) 25.
Gucci (P.), Santoninoxim 595.
Günther (C.), Bakteriologische Technik 44.
Günther (E.), α- u. β-Benzildioxim, α-Benzilmonoxim u. Desoxybenzoïnoxim 139.
Günther (T.), Unters. d. Mehles zum Zwecke d. Backfähigkeit 610.
Güttich (F.), Unters. v. Bromkalium 559.
Guignet (Ch. E.), Kolloidale, lösliche u. unlösliche Cellulose 124. — Verbb. v. Kupferoxyd mit Stärke, Zuckerarten u. Mannit 869. — Einw. v. ammoniakalischem Kupfersulfat auf Sorbit u. Mannit 968.
Guignet (Ch. E.) u. Magne (L.), Rote Gläser für Kirchenfenster 822.
Gustavson (G.) u. Demjanoff (N.), Bromide d. Pentamethylens u. Tetramethylens 178.
Guthzeit (M.) u. Dressel (O.), (6)-Äthoxyl-α-pyron-(3,5) dicarbonsäureester 368.
Gutzkow (P.), Farbenrkk. einiger Phenole 704.

Haas (B.), Glycerinbest. in Süfsweinen 816.
Hafner (R.), Chlorierung u. Bromierung d. Anilins, d. o- u. p-Toluidins 915.
Hagemann (H.), Chemische Zus. d. obersten Keuperschichten bei Erlangen 485.
Hager (H.), Leichtes Verfahren, Ceresin, Ozokerit u. Paraffin im Bienenwachse nachzuweisen 815.
Hague (A.), Vorkommen e. Leucit führenden Gesteines in d. Absaroka Range 485.
Hake (C. N.), Sprengmittel 535.
Haldane (J. S.) u. Pembrey (M. S.), Genaue Best. v. CO_2 u. W. in d. Luft 193.
Halle, Axenwinkelapp. 676.
Haller (A.), Cyanacetophenon, o-Methylcyanacetophenon u. o-Toluylessigäther 81. — Campher u. Borneol im Rosmarinöl 256. — Neue Campherderivv. 326 367. — Acetate u. Benzoate des Camphols etc. 827. — Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Rotationsvermögen d. Isocamphole 413.
Haller (A.) u. Barthe (L.), Synthesen mittels Cyanessigsäureäther 788.
Haller (A.) u. Held (A.), Acetcyanessigsäuremethyl u. -äthylester 27.
Hallock (W.), Chem. Wrkg. zwischen festen Körpern 13.
Hallopeau (L.), siehe: Gautier (A.).
Halmes (E. M.), Eine neue Verfälschung d. Safrans 99.
Halphen (G.), Best. d. vegetabilischen Öle im Schweineschmalz durch Brom 819.
Hamberg (A.), Karyopilit 476. — Flinkit 477.
Hamburger (S.), Moderne Theorien des Bleikammerprozesses 103.
Hamel Roos, siehe: Van Hamel Roos.
Hammerschlag, Bakteriologisch-chem. Unterss. d. Tuberkelbacillen 47.
Hamonet (J.), Neue Methode zur Darst. d. β-Ketonsäureäther d. fetten Reihe 787.
Hampe (W.), Eisenoxydhydrat 906.
Hanausek (T. F.), Nahrungs- u. Genufsmittelfälschungen 302.
Handler (S.), Reduktion d. Hämoglobins im Herzen 858.
Hanriot (M.) u. Bouveault (L.), Einw.

v. Natrium a. Cyanäthyl 28. — Derivv. durch Polymerisation d. Äthylcyanids 120.
Hanriot u. Saint-Pierre (O.), Einw. d. K a. Triphenylmethan 35.
Hansen (A.), Farbstoffe d. Chlorophylls 466.
Hansen (E. Ch.), Die in d. Schleimflusse lebender Bäume beobachteten Mikroorganismen 47. — Bakteriologische Wasserunterss. 219.
Hantzsch (A.), Spaltungsprodd. d. Phenols durch Chlor 37. — Überführung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens 574.
de la Harpe (Ch.), siehe: Reverdin (F.).
Harris jun. (E. P.), Silicium 283. — Einw. v. Harnstoffchlorid auf aromatische KW-stoffe 285.
Hartig (R.) u. Weber (R.), Holz d. Rotbuche 370.
Hartog (P. J.), Sulfite 397. — Thermochemische Unterss. üb. d. Sulfite 550. 735.
Hartogh, Buttergesetz u. Butterunters. in Holland 518.
Haslam (A. R.), siehe: Anschütz (R.).
Hasterlik (A.), Methoden zum Nachweis fremder Farbstoffe im Weine 705.
Hauff (F.), Derivv. d. β-Naphtylhydrazins 593.
Haupt (M.), Best. d. Kupfers auf maßanalytischem Wege 703.
Hausdörfer (A.), Diphenyl-α-γ- u. α-δ-diacipiperazin 454.
Haushofer (K.), Verh. d. Silikate im Phosphorsalz 53. — Nachw. v. Tantal u. Niob 62. — Lenzinit 162.
Hausmann (J.), Einw. v. o-Cyanbenzylchlorid auf Natriummalonester 680. — Indenderivv. 969. — Siehe: Gabriel (S.).
Hautefeuille (P.) u. Margottet (J.), Gleichzeitige Synthese v. W. u. Chlorwasserstoff 961.
Haycraft (J. B.) u. Scofield (H.), Farbenlehre d. Galle 695. 1053.
Haycraft (J. B.) u. Williamson (R. J.), Best. d. Alkaleszenz d. Blutes 615.
Hazen (A.), Best. d. Chlors im W. 856.
Hazura (K.), Trocknende Ölss. (VIII. Abhandlung) 25. — Prüfung v. Oleïn des Handels auf Leinöls. 213. — Oxydation ungesättigter Fettss. 490. — Siehe: Benedikt (R.) und siehe: Grüssner (A.).
Hazura (K.) u. Grüssner (A.), Einige nicht trocknende Öle 317.
Hecht (W.) u. Conrad (M.), Best von Affinitätskoeffizienten 175.
Hecht (W.), Conrad (M.) u. Brückner (C.), Bestimm. v. Affinitätskoeffizienten 899.
Heckel (E.) u. Schlagdenhauffen (F.), Maloukang od. Ankalaki 557. — Öl- u. Gummiharzausscheidungen a. Araucarien 595.
Hector (D. S.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd a. Monophenylthiobarnstoff 79.
Hefelmann (R.), Natriumcarbonat 284.
Hefelmann (R.) u. Barth (K.), Sauerstoffbest. im W. 858.
Hefelmann (R.) u. Jähn (A.), Steinkohlen v. Natal 958.
Heider, siehe: Paltauf.
Heim (L.), Krankheitserreger d. Cholera, d. Unterleibstyphus u. d. Tuberkulose 46.
Heine (H.), siehe: Just (L.).
Heine (L.), Blaue Milch 1029.
Heinichen (O.), Dibromsulfanils. 974.
Heintzel (C.), Einfl. d. Chlorbariums auf d. Abbinden d. Portlandcements 420.
Heinz (A.), Rotzkrankheiten d. Pflanzen 46. — Agramer Trinkw. 48.
Heinzelmann, Ausführung d. Jodprobe 718.
Heise (R.), Rotweinfarbstoff 953.
Held (A.), siehe: Haller (A.).
Hell (C.) u. Rothberg (M.), Neue Bildungsweise d. unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure 438.
Hell (C.) u. Twerdomedoff (S.), Einige neue Derivv. d. Myristins. 440. — Fettes Öl v. Cyperus esculentus 440.
Heller (W. M.), Bildg. v. Sulfonen bei d. Sulfonierung v. Naphtalinderivv. 415.
Helwig (H.), siehe: Bamberger (E.).
Hempel (W.), Fäulnis 885. — Best. d. Phosphors im Phosphorzinn 939. — Abdampfapp. für ganz kleine Gefäße 1010. — Direkte Gewinnung v. krystallisierter Soda u. Chlor aus Kochsalz mittels d. elektrischen Stromes 1041.
Henle (A.). Creolin u. seine wirksamen Bestandteile 102.
Herberger (A.), Wasserdigestion 201.
Herles (F.), Nachw. v. Raffinose 381. — Entstehung d. Raffinose 421. — Best. d. Zuckers durch d. Inversionsmethode 860.
Hermann (B.), siehe: Willgerodt (C.).
Hermann (L.), Physiologie d. Darmkanales 881.
Herstein (B.), Truxillsäurepiperidide 752.
Hertkorn (J.), Probenahmen v. Fll. aus d. Extraktionsapp. 632. — Rückflußkühler 839. — App. zum selbstthätigen Gasabschluß nach bestimmten Zeiträumen 1011.
Herwig, Bromvergiftung 1061.
Herzfeld (A.), Fabrikation v. Invertzucker 827.
Herzig (J.), Quercetin u. seine Derivv. 878. — Siehe: Barth (L.).
Herzig (J.) u. Zeisel (S.), (III. Mitt.) Verh. d. Di- u. Trioxybenzole gg. Jodäthyl u. Kali 71.
Hess (E.), Schaffer (F.) u. Bondzynski (S.), Euterentzündungen 807. — Einw. d. Amara u. Aromatica auf d. Milch 855.
Hesse (O.), Geschichte d. Cocas. 751.

Heuser, Straßenbefestigung 832°.
Heycock (C. T.) u. Neville (F. H.), Erniedrigung d. Gefrierpunktes v. Natrium durch Zufügung anderer Metalle 1042.
v. Heyden Nachf. (F.), Kresotins. 101. — Darst. v. p-Oxybenzoësäure 1008*.
Hibbert (W.), siehe: Gladstone (J. H.).
Hiepe (C.) Neue Verwendung d. Wasserstoffsuperoxydes in d. Analyse 857.
Hildebrand (C. H.), Magenverdauung bei Phthisikern 52.
Hilger (A.), Erkennung fremder Farbstoffe 200. — Siehe: Küster (P.). — Siehe: Swaving (A. J.).
Hilger (A.) u. Tamba (K.), Nachw. d. Cyanverbb. in forensischen Fällen 717.
Hiller (E.), Tabelle zur Ermittelung v. mehr als 10% Invertzucker 709.
Hillringhaus (A.), Derivv. d. β-Naphtylhydrazins 918.
Hills (W. B.), Arsenvergiftungen 1060.
Hinsberg (O.) u. v. Udránszky (L.), Einige Benzoylverbb. 1026.
Hintz (E.), siehe: Fresenius (R.).
Hirsch, Alkaloidbest. in chlorophyllhaltigen Extrakten 512.
Hirschsohn (E.), Farbenreaktion d. Cocaïnum muriaticum 703. — Nachw. d. Terpentins im Lärchenterpentin 705.
Hobbs (P. L.), Einige Abkömmlinge d. Orthotolidins 915.
Höfinghoff (E.), Krystallographisch-optische Unters. einiger organischer Körper 249.
Högbom (A. G.), Pyrrhoarsenit v. Sjögrufvan 933.
v. Höhnel (F.), Mikroskopische Papierprüfung 218.
Hölbling (V.), Neuer Titrierapp. 624.
Hönig (M.), Wertbest d. Indigo 217.
Hoermann (O.), siehe: Elbs (K.).
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffmann (C.), Trichlor-R-pentendioxycarbons. 36. — Hydroxamss. d. Fettreihe 1047.
Hoffmann (J.), Alkylderivv. d. Methyluracils 648.
Hoffmeister (A.), Prüfung d. Verhaltens d. Schmieröle bei niederen Wärmegraden 214.
Hoffmeister (W.), Quantitative Reindarst. d. Cellulose 721.
Hofmeister (F.), Assimilationsgrenze d. Zuckerarten 296. — Darst. v. krystallisiertem Eieralbumin 1050.
Hogg (T. W.), Einfl. d. Cu auf d. Best. d. Fe in Eisenlegierungen 61. — Bleioxyd, seine Verflüchtigung u. Einw. auf Glas 739.
Holde, Nachw. v. Mineralöl in fetten Ölen 522. — Nachw. v. W. in zähflüssigen Ölen 522. — Flammpunktsprüfung v. Mineralschmierölen 528.
Holdermann (E.), Morphin 542.
Holfert (J.), Jambul 1033.
Hollemann (A. F.), siehe: Aronstein (L.).
Holm (J. Ch.), Einfl. d. Kohlens. auf d. Gärthätigkeit d. Hefe 457.
Holton (E. C.), Rührer zum Gebrauch bei Schmelzpunktsbest. 116.
Holtzapfel (W.), siehe: Leuckart (R.).
Holzner, Berechnung d. Extraktgehaltes d. angestellten Würze 1005.
Hooker (S. C.), Eine schnelle kalorimetrische Bestimmungsmethode d. Nitrate in Trinkwässern 192. — Siehe: Greene (W. H.).
Hooker (S. C.) u. Greene (W. H.), Konst. d. Lapachos. 658. 877.
Hopkins (F. G.), Gelber Schmetterlingsfarbstoff 469.
Hoppe-Seyler (F.), Muskelfarbstoffe 469. — Aktivierung d. Sauerstoffs durch Wasserstoff 840.
Horbaczewski (J.), Entstehung d. Harns. im Säugetierorganismus 869.
Hoskyns-Abrahall (J.), siehe: Bamberger (E.).
Hüfner (G.), Neues Spektrophotometer 620.
Hünermann, Tötung pathogener Mikroorganismen 46.
Hüppe (F.), Hygienische Beurteilung v. Kläranlagen 337. 473.
Hughes (J.), Analyse v. konzentrierten Superphosphaten 611.
Hugounenq (L.), Chlorierung d. Phenols 558. — Gechlorte Anisole 790. — Siehe: Cazeneuve (P.).
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Hundhausen, siehe: van der Ploeg (A. Ph.).

Igelström (L. J.), Anthochroit 891. — Gediegen Blei 891. — Pleonectit 892.
Ihl (A.), Einw. d. Phenole u. Salze d. aromatischen Amine auf Derivv. d. Allylbenzols 267.
Ilosvay de N. Ilosva (L.), Benzolsulfosaures Azo-a-naphtylamin 793. — Reaktionen d. salpetrigen Säure u. Salpetersäure 809. — Bildg. v. Ozon od. Wasserstoffsuperoxyd bei d. Verbrennung 841. — Giebt es Ozon u. Wasserstoffsuperoxyd in d. Atmosphäre? 842. — Darst. v. nitrat- u. nitritfreier Soda 843. — Salpetrige Säure im Speichel u. in d. ausgeatmeten Luft 843.
Ince (W. H.), Bildg. v. Phenylindolen 81. 658.
Inoko (Y.), siehe: Takahashi (D.).
Internationaler Chemikerkongreß, Analyse d. Ackererden, d. Düngemittel

u. v. Futtermitteln 937. 938. — Nomenklatur 962.
Irmisch (M.), Einfl. d. aus Würze erzeugten Röststoffe auf d. Gärung 109.
Irvine (R.), Verdichtung d. Kohleteilchen im Rauch 220.
Irvine (R.) u. Woodhead (G. S.), Kalkabscheidung d. Tiere 469.
Istrati, Zus. d. rumänischen Steinsalzes 477.
Itallie, siehe Van Itallie.

Jackson (C. L.), Konst. v. Bromdinitrophenylmalonsäureester 73. — Siehe: Comey (A. M.).
Jackson (C. L.) u. Robinson (W. S.), Einw. v. Natriummalonsäureester a. Tribromdinitrobenzol 180.
Jacobsen (O.), Pentamethylbenzoësäure u. Durolcarbonsäure 72. — Umlagerung d. symmetrischen Brompseudocumols durch Schwefelsäure 322.
Jacobson (P.), siehe: Gattermann (L.).
Jacoby (C.), Erzeugung v. Wasserstoffgas auf trockenem Wege 64*.
Jäger (E.) u. Krüss (G.), Chrom 798.
Jäger (H.), Wirksamkeit verschiedener chemischer Desinfektionsmittel 97.
Jähn (A.), siehe: Hefelmann (R.).
Jahacle, Ursprung d. artesischen Brunnen in d. französischen Sahara 568.
v. Jaksch (R.), Best. d. freien Salzs. im Magensafte 510.
Janet (L.), Stafsfurter Salzindustrie 528.
Jannasch (P.), Aufschliefsung v. Sulfiden 700. — Best. v. Schwefels. bei Ggw. v. Eisen 700. — Aufschliefsung d. Pyrits im Sauerstoffstrom 701. — Pyritanalyse 701.
Jannasch (P.) u. Richards (Th. W.), Best. d. Schwefels. bei Ggw. v. Eisen 56.
Janowsky (J. V.), Azoxytoluole 34. — Azo- u. Azoxytoluole 875.
Janssen (H.), siehe: Leuckart (R.).
v. Jappelli (G.), siehe: Manfredi (L.).
Jarman (J. L.) u. Mac Caleb (J. F.), Unters. einer rötlich gefärbten Kupferschlacke mit künstl. gebildetem Cuprit 932.
Jean (F.), Analyse d. Öle 1070. — Siehe: Amagat (E. H.).
Jeanrenaud (M.), Einw. d. Hydroxylamins a. Säureäther 39.
Jensch (E.), Best. d. Zinks in manganhaltigem Flugstaube 61. — Löslichkeit phosphorärmerer Thomasschlacken 157.
Jeremejew (P.), Topaskrystalle aus d. Goldseifen d. Gebietes d. Orenburger Kosaken 932.
Jerosch (G.), Experimentelle Unterss. über d. desinfizierenden Wrkgg. v. Höllensteinlsgg. 459.
Jeserich, Mitteilungen aus d. Gerichtspraxis 617. 671.
Jörgensen (A.), Zymotechnische Wasseranalyse 110.
Jöst, Destillation v. butters. Barium 667.
Joffre (J.), Widerstand d. Farbstoffe gegen das Licht 110.
Johnson (F.), Fällung v. Cu als Sulfocyanid bei d. Analyse 614.
Johnson (G. St.), Atomgewichtsbest. d. Sauerstoffes 309.
Johnstone (A.), Ermittelung v. Hg in Mineralien 62. — Nachw. klein. Mengen v. Fe in Mineralien 194.
Johnstone (B. W.), Best. d. löslichen u. unlöslichen Fetts. in d. Butter 205.
Jolles (A.), Kolorimeter 306. — Milch 609. — Molkereiprodd. 806. 981. — Best. freier Weins. im Essig 944. — Siehe: Nevinny (J.).
Jolles (M.), Bakteriologische u mikroskopische Wasserunters. 266. 992. — Unters. v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 464.
Jolles (O.), α- u. β-Naphtylglycin 691.
Joly (A.), Atomgewicht d. Rutheniums 69. — Ammoniak. Rutheniumverbb. 245.
Joly (A.) und Vèzes (M.), Rutheniumkaliumnitrite 968.
Jones (C.), Best. d. Siliciums im Gufseisen 512.
Jones (E. W. T.), Laktose 30.
Jones (H. W.), Unterphosphorige Säure, ein Lösungsmittel für Strychnin und Morphin 990.
Jorban (N.), Nachw. v. Arsen in Tapeten und Gespinnsten 266.
Jordan (W. A.), Bartlett (J. M.) und Merill (L. H.), Zus u. Verdaulichkeit einiger Futterstoffe 160.
Jouisse, Unterschiede d. Strychnins und d. Exalgins 816.
Joulie (H.), Weinkrankheiten 775.
Judd (J. W.), Wachstum von Krystallen in Eruptivgesteinen nach deren Erstarrung 566. — Tertiäre Vulkane der westlichen schottischen Inseln 567.
v. Jüptner (H.), Mitteilungen aus dem Laboratorium 1011.
Jungfleisch, Isomere Campherss. 82.
Just (L.) und Heine (H.), Mehlige und glasige Gerste 955.

Kablukoff (J.), Elektrische Leitfähigkeit v. Chlorwasserstoff 1013.
Kämmerer (H.), Schweflige Säure im Weine 953. — Schädlichkeit des Gassperrwassers f. Fische 1080.
Kahlbaum (G. W. A.), Eine sehr einfache Quecksilberluftpumpe nach d. Sprengelschen Systeme 619.
Kallab (F. V.), Toluylenorange 533.

Kalmann (W.), Best. d. salpetrigen Säure neben Salpeters. 192.
Karliński (J.), Verh. einiger pathogener Bakterien im Trinkwasser 92. — Verh. d. Typhusbacillus im Brunnenwasser 846.
Karpow, Zur schnellen Unterscheidung d. Guajakols v. Kreosot 344.
Kassner (G.), Best. d. Asche 63. — Ein basisches Zinkammoncarbonat 555. — Prüfung d. Liquor Kalii arsenicosi 612. — Anw. von Ferricyankalium 840. — Weitere Beobachtungen über das Ferricyankalium 906. — Selbstoxydation d. Solutio arsenicalis Fowleri 990. — Nutzbarmachung d. Sauerstoffes d. Luft 998.
Kast (A.), Quantitative Bemessung der antiseptischen Leistung d. Magensaftes 295. — Siehe: Baumann (E.).
Kastle (J. H.), p-Nitro-o-benzoësäure 127.
Katayama (K.), Blutverdächtige M. in d. Brandasche 207.
Katz (A.), Einfluſs verschiedener Medikamente auf d. künstl. Verdauung 606.
Kayser (R.), Fälschungen d. Safrans 99. — Lösungsmittel f. Kautschuk 430. — Verwendung v. unechtem Blattgold 1033.
Kegel (O.), siehe: Zincke (Th.).
Kegler (R.), Neues Reagens auf Holzstoff 941.
Kehrer, Darst. trocknender Öle 429.
Kehrmann (F.), Jodphenolsulfoss. u. Jodchinone 43. 495. — Oxime von Parachinonen 670. — Oxydation v. aromatischen Orthodiaminen 684. — Ersetzbarkeit d. Chinonsauerstoffes durch d. Isonitrosogruppe 876.
Kehrmann (F.) u. Brasch (R.), Tolunitranils. u. einige Nitroderivv. 42.
Kehrmann (F.) und Weichart (O.), Derivv. d. Nitronaphtalins. 502.
Keiser (E. H.), Wiederbest. d. Atomgewichtes v. Palladium 244.
Keller (H.), Extrakt- u. Aschengehalt d. reinen Hopfendrüsen 955.
Keller (H. F.), Kobellit 887. — Megabasit 890. — Siehe: Smith (E. F.).
Keller (W.), Jodprobe 212.
Kellner (O.) u. Mori (Y.), Zus., Behandl. u. Anw. v. Fäkalien als Dünger 982.
Kerstein (W.), Hydrastin 91.
Kertész (A.), Gemischte Indigophenol-Indigo-Küpe 271.
Keyes (W. S.), Verschmelzen v. Bleierzen im Westen d. Vereinigten Staaten 864°.
Kienlen, Fabrikation alk. Chromate 418.
Kiliani (H.), Aldehydgalaktons. 178.
Kinkelin (F.), siehe: v. Miller (W.).
Kipping (F. S.) und Perkin (W. H.), α-ω-Diacetylpentan und α-ω-Dibenzoylpentan 25. 285.
Kissling (R.), Natriumcarbonat 377. — Nikotinbest. in Tabaken 521.
Kitasato, Tetanuserreger 600.
Klatt (V.) u. Lenard (Ph.), Phosphorescenzen d. Kupfers, Wismuts u. Mangans in d. Erdalkalisulfiden 549.
Kleber (C.), siehe: Stohmann (F.).
Kleeberg (F.), siehe: Mixter (W. G.).
Klein, Morphin 544. — Calciumjodat als Desinfiziens 601.
Klein (C.), Meteoritensammlung in Berlin 1069.
Klein (E.), Eine epidemische Krankheit d. Hühner durch einen Bacillus 47.
Klein (J.), Hilfsapparat z. Soxhlet'schen Fettbestimmungsmethode 205. — Nachw. d. Arsens 674. — Nachw. d. Antimons 675. — Beiträge z. forensisch-chemisch. Analyse 1072.
Klein (J.) u. Kühn (M.), Neubert (O.) u. Wilhelm (H.), Prüfung von Milchzentrifugen u. Separatoren 832°.
Kleinstück (O.), Benutzung d. Mariotte'schen Flasche bei chem Arbeiten 115. — Zinn-Blei-Legierungen 513. — Einführung zweier Gasleitungsröhren in Flaschen mit engem Halse 839.
Klemm (G.), Sektion Riesa-Strehla 1064.
Klemperer (G.), Eiweifsbedarf in gesunden u. krankhaften Zuständen 148. — Dyspepsie d. Phthisiker 607.
Klien, Direkter Übergang v. Nahrungsfett in d. Milch 722.
Klinge (C.), Molekulargewichtsbest. nach d. Raoult'schen Methode 732.
Klingemann (F.), Einw. von aromat. Aminen auf Acetylcitronensäureanhydrid 75.
Klinger (H.) u. Maassen (A.), Sulfinverbb. und Valenzen des Schwefels 403.
Klinger (H.) u. Standke (O.), Benzils. und ihre Derivv. 79.
Klobbie (E. A.), siehe: Franchimont (A. P. N.)
v. Klobukow (N.), Modifikationen des Kadmiumsulfides 70. — Kryoskopisches Verh. d Lsgg. von Morphinverbb. in Benzol, Eisessig und W. 90. — App. für kryoskopische Unterss. 621. — Neue Apparate f. elektrochem. Unterss. 623.
Kn. (B.), Ein neuer Stahlprozefs 823.
Knapp (F.), Gegenwärtiger Stand d. sog. Mineralgerbung 535.
Knaull (H.), Schwankungen in der Zus. d. Milch 807.
Knecht (E.) und Appleyard (J. R.), Theorie des Färbens 222.
Knorr (L.), Morpholinbasen 671. — Darst. d. Acetonylacetons 681. — Synthesen in d. Oxazinreihe 759.
Knublauch (O.), Ferrocyanbest. in gebrauchter Gasreinigungsmasse 211. 513.
Kobbe (F.), Lithiumsulfat u. Prüfung v. Lithiumcarbonat 60.
Kochendörfer (E.), siehe: Baeyer (A.)

Koefoed (E.), Chloroformprozefs 969.
Köhler (H.), Destillationsprodd. d. Steinkohlenteers 960.
Köhler (O.), Quantitative Trennung von Arsen u. Antimon 59.
König (A.), Neues Differentialmanometer 631.
König (F.), Konservierung u. Verwert. d. Weine 424.
König (G. A.), Neue amerikanische Mineralvorkommen 888.
König (J.), Unterss. von verschiedenen Grünfutterstoffen 349. — Indische Ölkuchen 488°.
König (J.) und Wesener (M.), Unterscheid. v. Obst- u. Rübenkraut 525.
König (Th.) u. v. d. Pfordten (O.), Titan 401. 740.
Königl. Dänische Landwirtschaftsgesellsch. Weizenkulturverss. 432°.
Königs (W.), siehe: Erwig (E.).
Körner u. Menozzi, Einw. d. Methylamins auf d. Maleïn- u. Fumarsäureäther 491.
Kötzle (A.), siehe: Wislicenus (W.)
Kohlmann (B.), Best. d. Schmelzp. der Fette 808.
Kohlrausch (K.), Einw. v. Methylphenylhydrazin a. Dialdehyde u. Diketone 592.
Kohn (Ch. A.) u. Woodgate (J.), Anwend. d. Elektrolyse für die quantitat. Analyse 54.
Kolf, siehe: Van der Kolf.
de Koninck (L. L.), Best. kleiner Mengen Chrom u. Barium 811. — S.: Muter (J.).
Kopp (Ch.), Stärke u. Stärkederivv. aus d. Fabrik von A. Schumann 422.
Kosmann (B.), Best. d. Chromgehaltes in Eisen und Stahl mittels Titrierens 194.
Kossel (A.), Chem. Beschaffenheit des Zellkernes 50. — Nucleïne 143. 504.
v. Kostanecki (St.), Beizenfärbende Farbstoffe 84. — Mononitroso- u. Dinitrosonaphtoresorcin 84.
Kr., Zincum oxydatum 560. — Morphin in Mandelw. 561.
Krafft (F.), Synthese d. Kyaphenins 445.
Krafft (F.) u. Mai (J.), Myristinaldehyd 441.
Král (F.), Herst. fester, durchsichtiger Nährböden u. Demonstration eines bakteriologischen Museums 544.
Kramer (E.), Schleimige Gärung 844. — Einw. v. Saccharomyces mycoderma auf Wein 1028.
Kranzfeld (J. J.), Mitteilungen aus dem chem. Lab. 342.
Kratschmer und Niemitowicz, Eine eigentümliche Brotkrankheit 981.
Kratter (J.), Verwendbarkeit verzinkter Eisen- und verzinnter Bleiröhren für Wasserleitungen 96. — Hygienische Gutachten 336.
Kraus (C.), Wirk. d. Erdbedeckung auf d. Wachstum der Hopfenreben 352°.
Krause (W.), Erzeugung v. Muskelfleisch 1037.
Kraufs (K.), Trenn. u. Best. v. Nickel u. Kobalt 613.
Kronberg (H.), Neuester Süfsstoff, Methylsaccharin 919.
Kronecker (H.), Verbesserte Quecksilberluftpumpe 630.
Krüger (B.), Einw. v. Sinkstoffen auf d. im W. befindl. Mikroorganismen 885.
Krüss (G.), siehe: Althausse (M.) — S.: Jäger (E.).
Krüss (G.) u. Moraht (H.), Eisendoppelrhodanide 738. — Spektrokolorimetrische Eisen-, bez. Rhodanbest. 808.
Krüss (G.) u. Schmidt (F. W.), Kobalt und Nickel 739.
Kruis (K.), Ausführung d. Jodprobe 713.
Kruysse, Dialysator für pharmazeutische Zwecke 8.
Kühling (O.), Abkömmlinge d. Pyrrolidons 748.
Kühn (M.), Best. d. Fettgehaltes in geronnener Milch 803. — Best. des Fettgehaltes d. Milch 519. — S.: Klein (J.).
Kühnlenz (F. A.), Wasch- u. Absorptionsapp. 838.
Kürzel (C.), Verh. d. symmetrischen Jod-ψ-cumols gg. Schwefels. 323.
Küster (P.) u. Hilger (A.), Gerichtl.-chem. Nachw. v. Opium 717.
Kuhara (M.), Spez. Volum d. Camphers u. d. Borneols 186.
Kuhlwein (A.), Entsteh. d. Amidine 917.
Kulisch (P.), Rheingauer Mosten 168. — Abnahme d. Säure in Äpfelweinen während d. Gärung und Lagerung 954. — Zus. v. Torfdünger 983.
Kumagawa (M.), Ernährung mit gemischter und vegetabilischer Kost 146.
Kunath (H.), siehe: Claus (A.).
Kuntze (P.), siehe: Döbner (O.).
Kunz (G. F.), Flufsspat, Opal, Bernstein und Diamant 479.
Kupfferschläger, Nachw. von freiem Chlor in d. Salzs. 510.
Kurilow (B.), Unters. d. Terpene d. Öles vom Harze der Pinus Abies 985.
v. Kurlow, Bedeutung d. Milz 798.
Kusserow (R.), Derivv. d. Anilidobernsteins. 255.
Kuthe, Düngungsverss. 432°.
Kutscher (F.), siehe: Sonne (W.).

Lachmann (S.), siehe: Freund (M.).
Lachowicz (B.), Bildungsweise von Benzaldoxim 1048.
Lacroix (A.), Natürl. Bariumsulfate 164.

— Zeolithe in den Gneisen der Haute-Ariège 1063.
Ladd (E. F.), Künstl. und tierische Verdauung 149. — Einfl. d. Futters auf d. Zus. der Butter 349.
Ladenburg (A.), Synthese d. aktiven Coniine 188. — Molekulargewichtsbest. aus dem osmotischen Drucke 278. — Darst. optisch aktiver Tropas. und opt. aktiver Atropine 659. — Synthese sauerstoffhalt. Pyridin- u. Piperidinbasen 987.
Ladenburg (A.) u. Oelschlägel (C.), Pseudoephedrin 455.
Lässig (H.), Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Milch 153.
Lahusen, Fortführung d. Salzteile aus d. Meerw. 397.
Lajoux (H.), Fälschung v. Medikamenten in Frankreich 155. — Weinanalysen 219. — Nachw. u. Best. d. Sticktoffss. im Trinkw. 939.
Lajoux (H.) u. Grandval (A.), Quecksilbersalicylate 343.
Lambert (A.), Einw. v. Borax auf mehratomige Alkohole 25. — Einw. v. Borax a. mehratomige Phenole 71.
Lampe (H.), siehe: Leuckart (R.).
Landolt (H.), Genaue Best. d. Schmelzpunktes organ. Subst. 866. — Entgegnung auf eine Bemerkung d. Hrn. E. Conrady 897.
Landshoff, siehe: Chem. Fabr. Grünau.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Lange (G.), Lignin 404.
Lange (M.), Ein verbessertes Gebläse 115. — Thiol u. Ichthiol 343.
Langen, siehe: Van der Ploeg (A. Ph.).
Langer (A.), Lycopodiumöls. 562.
Langgaard (A.), Neuere Schlafmittel 1033.
Lapicque (L.), Best. d. Eisens im Blute 812.
Láska (W.), Ein neues Aräometer 7.
Lasne (H.), Bemerkungen über d. Analyse d. Phosphate 809.
Lassar-Cohn, Kondensation zwischen d. Phenylendiaminen u. Butylaldehyden 1045.
Laube, Aufbereitung von Uranrückständen 907.
Laube (C.), Zinnwald 162.
de Lavals, Kranometer 205.
Lazard (P.) u. Daniel (L. E.), Darst. einer Legierung aus Kupfer, Gold und Aluminium 831*.
Lea (C.), Eigenschaffen d. allotropischen Silbers 740. — Ring- u. andere Kurvensysteme, erzeugt durch allotropisches Silber 740. — Allotropische Formen d. Silbers 314. 315. — Einw. d. Lichtes a. allotropisches Silber 556.
Le Bel (J. A.), Mangel des Rotationsvermögens in d. Salzen substituierter Ammoniake 785. — Konst. d. gesätt. natürl. Petrole 959.
Lecerf, Ferrum phosphocitricum crystall. 1032.
Le Chatelier (A.), Einfl. d. Temperat. auf die mechan. Eigensch. d. Metalle 310. — Löslichk. d. Salze 14. — Gleichgewicht bei d. Teilung v. Wasserstoff zwischen Chlor und Sauerstoff 961.
Lecrenier (A.), Elektrolytische Best. d. Antimons 810.
Ledebur (A.), Anwend. der Thermochemie auf metallurgische Rkk. 419. — Nickelstahl 824.
Leent, siehe: Van Leent.
Lefèvre, Einw. d. Meta-, Pyro- u. Orthoarseniate d. Alkalien a. d. alkal. Erden 20.
Leffmann (H.) u. Beam (W.), Best. d. organ. Stickstoffes im W. nach Kjeldahl 192.
Lehmann (E.), Grobe Fälschung des Safrans 99.
Lehmann (F.), Bedeutung d. Cellulose als Nährstoff 1037. — Eiweifsumsatz der Wiederkäuer 1038.
Lehmann (K. B.), Kohlensäuregehalt d. Inspirationsluft 373. — Bakterium phosphorescens Fischer 463. — Die parasitären Bakterien d. Cerealien 846.
Lehmann (K. B.) u. Mori (R.), Giftigk. u. Entgiftung d. Samen v. Agrostemma Githago 338.
Lehmann (K. B.) u. Nufsbaum (Ch.), Kalkmörtel u. Mauerfeuchtigk. 94. 336.
Lehmann (M.), Alkylierte Nitrouracile 649.
Lehne (A.), siehe: Dennstedt (M.).
Leidié (E.), Rhodiumverbb. 246.
Leipen (R.), Caffeïn 91.
Lellmann (E.), Coniceïne 87. — Polymerisation v. Verbb. mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen 89. — Darst. v. Indaminen, Indophenolen und Farbstoffen d. Safranin- und Methylenblaugruppe 223*. — Best. der Affinitätsgröfsen organ. Basen u. Säuren 866.
Lellmann (E.) u. Reusch (H.), Chinolin u. Tetrahydrochinolin 188.
Lellmann (E.) u. Schleich (C.), p-Diamidodiphenylpiperazin 187.
Lellmann (E.) u. Schwaderer (R.), Piperideïn u. Dipiperideïn 88. — Einige Derivv. des Piperideïns u. des Dipiperideïns 88.
Lemberg (J.), Bildg. u. Umbildg. v. Silikaten 479.
Lemme (G.), Trennung v. Wismut u. Blei 939.
Lenard (Ph.), siehe: Klatt, V.
Lenk (H.), Zur geologischen Kenntnis d. südlichen Rhön 935.
Lenz (L.), Pferdefett 491.
Leo (H.), Säurebest. im Mageninhalt 268.

Leone (T.), Entdeckung v. Baumwollsamenöl in Fetten 515. — Reduktionsvermögen d. Mikroorganismen 600.
Leonhardt (O.), Gefährlicher Einfluſs d. Bleirohre auf Leitungsw. 800.
Lepéz (C.) u. Storch (L.), Chemie d. Zinns 314.
Leplay (H.), Bildg. des Zuckers in d. Pflanze 371.
Lerch (O.) u. Schärges (C.), Cocaïn 814.
Le Roy (G. A.), Neue Darstellungsmethode d. alkalischen Nitrite 289.
Lescoeur (H.), Krystallisation d. wasserfreien Jodsäure 18.
Leuckart (R.) u. Holtzapfel (W.), Azobenzolacetessigsäureamid 181.
Leuckart (R.) u. Janssen (H.), Einw. v. Ammoniumformiat auf Desoxybenzoin 366.
Leuckart (R.) u. Lampe (H.), Dibornylamin 448.
Le Verrier (U.), Einige Gesteine der „Maures" 263.
Levy (M.) u. Collot, Nephelinit v. Rougiers 164.
Levy (S.) u. Curchod (A.), Symmetrisches Tetrachloraceton 406. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther 440. 741.
Levy (S.), Curchod (A.) u. Witte (F. C.), Tetrachloraceton u. Tetrachlordiacetyl 42. 441.
Levy (S.) u. Sidler (E.), Kondensation d. Acetessigäthers u. d. Toluchinons 440.
Levy (S.) u. Witte (F. C.), Einw. v. Phenylhydrazin a. Tetrachloraceton 406. — Symmetrisches Tetrachlordiacetyl 1013.
Lewes (V. B.), Bildg. v. Kesselstein in Schiffskesseln 417.
Lewin (L.), Hydroxylamin 604.
Lewkowitsch (J.), Verbesserter Soxhletscher Extraktionsapp. 8. 306. — Best. d. Glyceringehaltes in Rohglycerinen 217.
L'Hôte, (L.), siehe: Gatellier (E.).
Liebermann (C.), Geschichte d. Cocabasen 91. — Isomere Truxillss. 751. — Cinnamylcocaïn d. Cocablätter 987.
Liebermann (C.) u. Giesel (F.), Überführung d. amorphen Basen d. Cocablätter in Ecgonin 720°.
Liebermann (L.), Neues Spiritusraffinationsverfahren v. Bang u. Ruffin 271. 424. — Nucleïne 335.
Lieventhal (E.), Hydrargyrum benzoicum oxydatum 343.
Lindenborn, Dithiosalicylsaures Natron II. 298.
Lindet (L.), Gleichzeitige Best. v. Raffinose u. Saccharose 390. — Einw. d. Kohlensäure auf die Gärungsprodukte 598.
Lindo (D.), Analyse v. Gläsern 379.
Ling (A. R.), Isomere Umlagerung in d. Phenolreihe 405.
Linn (A. F.), siehe: Remsen (I.).
Linossier (G.), Nachw. d. Blutes bei forensischen Unterss. 816.
Lintner (C. J.) u. Eckhardt (F.), Diastase 845.
Lipp (A.), Normalacetopropylalkohol 24. — γ-Pentylenglykol u. sein Anhydrid 909.
Lippmann (E.), Dithiocarbonss. d. Resorcins u. Pyrogallols 870.
Lippmann (E.) u. Fleiſsner (F.), Alkylierung v. o-Oxychinolin 877.
v. Lippmann (E. O.), Neuerungen in d. Zuckerraffination 530. — Krystallisierter Traubenzucker 1004.
Lisenko, siehe: Engler (C.).
List (E.), Schaumweine 1040.
Litthauer (S.), Einw. v. Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd 682.
Liveing (G. D.), Leg. u. Krystallisation 279.
Livermoore (W. R.), Klassifikation d. Atomgewichte 897.
Livierato (E.), CO_2-Ausscheidung beim Diabetiker 151.
Loave (M.), siehe: Giacosa (P.).
Lösekann (G.), Best. d. Formaldehydes 303.
Loew (O.), Eiweiſsumsatz in d. Pflanzen 851. — Chemische Bewegung 852.
Loew (O.) u. Bokorny (Th.), Verhalten v. Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlsg. 48. 849.
Löwe (W. F.), Arsenhaltiger Farbstoff in Kerzen 96.
Löwe (C.), siehe: Spilker, W.
Löwy (A.), Einfl. der Abkühlung auf d. Gaswechsel d. Menschen 880.
Lohmann (H.), Verh. brisanter Sprengstoffe gg. Schlagwetter 224°.
Loiseau (D.), Gärung d. Raffinose bei Ggw. v. verschiedenen Arten v. Bierhefe 869.
Long (J. H.), Drehungsvermögen gewisser Tartratlsgg. 866.
v. Lorenz (N.), Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien 209.
Lossen (K. A.), Eruptive Gneisgesteine aus d. Gebiete d. Harzburger Gabbro 488.
Lossen (W.), Strukturformel d. Hydroxylamins u. seiner amidartigen Derivv. 253. — Molekularvolume u. Atomvolume 667.
Lotti (B.), Tertiäre Ophiolithe in Toskana 934.
Lubarsch (O.), Absorption v. Gasen in Gemischen v. Alkohol u. W. 277.
Lucien (J.), Veraschung d. Zucker u. Sirupe ohne Schwefels. 63.
Ludwig (E.), Mineralquellen Bosniens 264.
Lübbert (A.), Bakterien 44. 260. 458. — Siehe: Schneider (A.).

Luedecke (C.), Prüfung v. de Laval's Handseparator 153.
Lüdecke (O.), Axinit im Harze u. chem. Zus. dess. 262.
Lüdtke (F.), Aleuronkörner 692.
Lüdy (E.), Spaltung d. Fettes in d. Geweben u. d. Vorkommen v. freien Fettss. in denselben 295. — Aldehydische Kondensationsprodd. d. Harnstoffs 321.
Lüttke (J.), Nachw. v. Natriumthiosulfat im Natriumdicarbonat 996.
Lummer, Ein neues Kontrastphotometer 619.
Lund (J.), siehe: Roscoe (H. E.).
Lunge (G.), Best. d Schwefels in Pyritabbränden 56. — Reaktionen in d. Bleikammer 103. — Pyritofengase 167. — Vorschläge zu einer Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation 417. — W. d. Therme v. El-Hamma 488. — Schwefelbest. im Pyrit 700. — Best. d. Schwefels. bei Ggw. v. Eisen 702. — Schwefels., Sulfat, Leblanc-Soda 1039. — Verteilung d. Fl. in Gay-Lussac-, Glover-, Salzsäure-Türmen u. s. w. 1040.
Lussana (S.), siehe: Bellati (M.).
Luther (R.), Harnstoffbestimmungsmethode 208.
Lutze (F.), Somnal 1033.
Luzi (W.), App. zum automatischen Verlöschen eines Bunsenbrenners 230.
Luzzato (G.), Natrolith vom Mte. Baldo 933.

Maassen (A.), siehe: Klinger (H.).
Mabery (Ch. F.), Darst. v. wasserfreiem Aluminiumchlorid 906.
Mabery (Ch. F.) und Smith (A. W.), Substituierte Akryl- und Propiolss. 909.
Macallan (J.), siehe: Cameron (Ch. A.).
Mac Caleb (J. F.), siehe: Jarman (J. L.).
Mac Cay (L. W.), Desarsenierung der Kammersäure 167. — Einrichtung zum Abdrehen des Gases 628.
Macé, siehe: Poincarré.
Mach (E.), Nährwert v. Münchener Malzkeimen 488°.
Mac Mahon (C. A.), Hornblendeschiefer und gebänderte krystalline Schiefer v. Lizard 566.
Mac Munn (C. A.), Myohämatin 293.
Märcker (M.), Wert verschiedener stickstoffsammelnder Pflanzen 846. — Ausnutzung d. Kalisalze 475.
Märcker (M.) und Morgen, Verwertung der Diffusionsrückstände u. d. Schlämpe 488°.
Magdeburg (G.), siehe: Vortmann (G.).
Magnanini (G.), Einw. des Ammoniaks auf d. Dehydrodiacetylävulins. 118. — Verh. des Pyrrols und seiner Derivate gegenüber d. Raoult'schen Gesetze 121. — Best. des Molekulargewichtes d. Pyrokolle nach Raoult's Methode 121. 912. — Aldol 318. 585.
Magnanini (G.) u. Angeli (A.), Konst. d. Lepidens 121.
Magne (L.), siehe: Guignet (Ch. E.).
Mai (J.), Kohlensäureabspaltung mit Hilfe v. Natriumalkoholat 679.
Mai (J.), siehe: Krafft (F.)
Maiden (J. H.), Harz von Myoporum Platycarpum 1051.
Maissen (P.) und Rossi (E.), Best. des Stickstoffes im phosphorsauren Ammonmagnesium 611.
Maisch (H. C. C.), Bor 905.
Malbot (H.), Darst. v. Amylchlorid 26. — Darst. u. Reinigung d. Amyljodids 27. — Darst. v. Isobutyl-, Propyl-, Allyl- und Äthylchlorid und von Isobutyljodid 439. — Verbrennungswärme d. Isodibutylens 904.
Mallet (J. W.), Revision d. Atomgewichts d. Goldes 244.
Manfredi (L.), Boccardi (G.) und v. Jappelli (G.), Invertierende Fermente im tierischen Organismus 463.
Mangin (L.), Vorkommen von Pektinsubstanzen in den Pflanzen 938.
Manhes (P.), Läutern von Nickel und Kobalt 831.*
Manseau, Einw. von Jod auf Antipyrin 561.
Mansfeld (M.), Prüfung d. Rotweins auf fremde Farbstoffe 63.
Maquenne, Unterss. über d. Hyponitrite 240. — Zus. des Eucalyptushonigs 494. — Fucusol 867. — Neue Beziehungen zwischen d. Zuckerarten u. d. Furfurolverbb. 868.
Marcano (V.), siehe: Müntz (A.).
Marck, siehe: Van der Marck.
Marckwald (W.), siehe: Wohl (A.).
Marguerite-Delacharlonny (P.), Ggw. v. Natriumsulfat in d. Atmosphäre und Ursprung d. Salzstäubchen 234.
Margottet (J.), siehe: Hautefeuille (P.).
Margulies (O.), Hexamethylphloroglucin 445.
Mariani (G.), Best. der Trockensubstanz und des Fettes der Milch 820.
Marpmann (G.), Sterilisierte und nichtsterilisierte Injektionen 343. — Antiseptische Wirkung flüchtiger Stoffe bei höherer Temperatur 599.
Marquardt (A.), siehe: Michaelis (A.), 74.
Marsh (Ch. W.), Reduktion des Bariumsulfats beim Glühen desselben mit dem Filter 60. — Nachweis v. Chlor, Brom, Jod u. Schwefel in organ. Verbb. 266.
Marsh (J. E.), siehe: Burch (G. J.).

Martin (H.), siehe: Drown (Th. M.).
Martin (S.), Proteïngifte 855.
Martinand, Alkoholische Gärung der Milch 258. — Unterss. über d. Gärung mit versch. Hefen 259.
Martinotti (F.), Best d. Stickstoffes nach d. Kjeldahl'schen Methode 511.
Mason (W. P.) Vergiftung durch Kohlenoxyd 149.
Massol, Ammoniummalonate 16. — Bariummalonate 316.
Mathias (E.), Verdampfungswärme der Kohlensäure in d. Nähe des kritischen Punktes 786.
Mathieson (Th. T.), siehe: Gossage (F. H.).
Mathieu (L.) u. Morfaux (J.), Phanofuchsin 616.
Mattirolo (E.), Natrolith von Montecatini 932.
Metwejeff (W.), Einw. v. Allyljodid u. Zink a. Malonsäureäthyläther 27.
Mauthner (J.) u. Suida (W.), Gewinnung v. Indol aus Phenylglykokoll 825.
Mauzelius (R.), 1,5-Fluornaphtalinsulfos. 449. — 1,5-Jodnaphtalinsulfos. 1049. — Siehe: Ekbom (A.) u. siehe: Ekstrand (A. G.).
Mayer (A.), Düngerwert einiger Seestrandprodd. 158. — Stickstoffgehalt versch. Wassersorten in d. Umgebung d. Versuchsstation Wageningen 167.
Mayer (F.), Analyse d. Schwefelammoniumniederschlages 939.
Mayer (J.), Einige Zündmethoden für Schlagwettergruben u. d. Joh. Lauer'sche Friktionszündung 224°.
Mayet, Verbesserte Darst. d. krystallisierten Hämoglobins 468.
Mazzara (G.), Konstruktion d. Nitrobromthymols 40. — Derivv. d. Carvacrols, Thymochinons u. Thymols 495.
Mazzara (G.) u. Vighi (E.), Amidobromthymoläthyläther 323.
Meder, Wasserleitung i. Altenkirchen 152.
Meesters (O.), Bleichen d. Jute 957.
Meldola (R.), Synthese von gemischten Alkyldiazoamidoverbb. 654.
Meldola (R.) u. Coste (J. H.), Monobenzylderivate der Phenylendiamine 409. 591.
Meldola (R.) und Evans (R. E.), Oxydation d. p-Diamine 409.
Meldola (R.) und Morgan (G. T.), Zur Chemie d. Azonaphtole 653.
Meldola (R.) und Streatfeild (F. W.), Isomere Alkylderivv. der Diazoamidoverbb. 137. — Isomerie d. Alkylderivv. gemischter Diazoamidoverbb. 289. — Molekulargewicht einiger polymerer Verbb. 436.
Melikoff (P.) u. Feldmann (M.), Oxycitracons. 646.
Mellinghoff (W.), Homoterephtals. 914.
Menozzi siehe: Körner.
Merck (E.), Thymolquecksilberacetat 101. — Quecksilberverbb. d. Phenole 342. — Vermeintliche Farbenreaktion d. Cocaïn. muriatic. 814.
Merget, Nachw. von Hg in tierischen Sekreten 62.
Merill (L. H.), siehe: Jordan (W. A.).
Messinger (J.) u. Vortmann (G.), Neue Körperklasse v. jodierten Phenolen 749.
Mester (B.), Cystinurie 1057.
Mesuré u. Nouel, Optisches Pyrometer 308.
Metschnikoff (E.), Pleomorphismus der Bakterien 46.
Meunier (A.), s. Cadéac.
Meyer, s. Chemische Fabrik Grünau.
v. Meyer (E.), Bemerkung zu einer Abhandlung v. Hanriot u. Bouveault 179. — Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine) 876.
Meyer (G.), Elektromotorische Kräfte zwischen Glas u. Amalgamen 578.
Meyer (J.), siehe: Fischer (E.).
Meyer (L.) u. Seubert (K.), Einheit d. Atomgewichte 276.
Meyer (Th.), Reinigung roher Phosphors. durch Osmose 310.
Meyer (V.), Chemische Probleme der Ggw. 537. — Best. d. Dampfdichte unter vermindertem Druck 570. — Siehe: Auwers (K.) und siehe: Biltz (H.).
Meyer (V.) u. Auwers (K.), Heutiger Stand der stereochem. Forschung 688.
Michael (A.), Geometrische Konst. der Crotonss. 358. — Regelmäfsigkeiten bei d. Anlagerung v. Halogenverbb. an ungesättigte Säuren 489.
Michael (A.) und Pendleton (H.), Zur Alloisomerie in d. Zimmtsäurereihe 365.
Michael (A.) u. Freer (P.), Einw. von Jodwasserstoffs. auf d. Crotonss. 360.
Michaelis (A.), Synthesen vermittels Natriumphenylhydrazins 410. 411. — Demonstration organ. Wismutverbb. 669. — Ein Hydrazon d. schwefligen Säure 669. — Anorganische Derivv. d. Phenylhydrazins 757. — Synthesen vermittels Natriumphenylhydrazins 1046.
Michaelis (A.) u. Claessen (C.), Unsymmetrische, sekundäre, aromatische Hydrazine 757.
Michaelis (A.) u. Marquardt (A.), Aromatische Wismutverbb. 74.
Miller (J. A.), Anisenyl-, Salicenyl- und Methylsalicenylamidoxim 1048.
v. Miller (W.) u. Kinkelin (F.), o-Cumar- u. Cumarinreihe 500. — Übergang von d. Cumarsäurereihe in d. Chinolinreihe 501.
v. Miller (W.) u. Rhode (G.), Synthese v. Indenderivv. 657.

Miller (W. L.), Dioxyweins. 680.
Minkowski (O.), Gärungen i. Magen 151.
Minor (W.), Best. v. Kadmium in d. bei der Zinkfabrikation gewonnenen Kadmiumstaube 940.
Mintz (S.), Best. d. freien Salzsäure im Mageninhalte 611.
Mittelmeier (H.), siehe: Scheibler (C.).
Mittmann (O.), Bayöl 289.
Mixter (W. G.) u. Kleeberg (F.), Nitroderivv. d. Oxaltoluids 135.
Moerk (F.), Wertbest. der Hypophosphite 553.
Möslinger, Bedeutung d. Diphenylaminreaktion f. d. Unters. d. Milch 196.
Moissan, siehe: Berthelot.
Moldenhauer (F.), Kupfervitriol als Indikator 811. — Zuckerbest. n. Fehling 861.
Molinari (A.), Veränderungen des Glykogens, d. Zuckers u. d. Milchs. in den Muskeln bei d. Ermüdung 372.
Molisch (H.), siehe Wiesner (J.).
Mond (L.), Gewinnung v. Ammoniak 821.
Monnet, Extraktion d. Farbstoffs aus d. Weine 381.
Monnier (D.), siehe: Auriol (H.).
Moore (H. F.), Zubereitung d. Futters 432°.
Moore (J.), Kondensationsprodd. aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen 412.
Moore (Th.), Volumetrische Best. des Nickels 195.
Moraht (H.), siehe: Krüfs (H.).
Morávek (J.), Kopfdüngung mit Chilisalpeter 432°.
Morawski (Th.), Nachw. von Harzöl u. Harz 199. — Siehe: Gläser (M.).
Morfaux (J.), siehe: Mathieu (L.).
Morgan (G. T.), siehe: Meldola (R.).
Morgen, siehe: Märcker.
Morgulis (E.), siehe: Vortmann (G.).
Mori (R.), siehe: Lehmann (K. B.).
Mori (Y.), siehe: Kellner (O.).
Moritz (J.), Glycerinbest. im Wein 206.
Morris (G. H.), Einw. von Schwefel a. Fichtenharz 189.
Morris (G. H.), siehe: Brown (H. T.).
Morse (H. N. u. White jun. (J.), Dissociation d. ZnO u. CdO in den Dämpfen ihrer Metalle 243. — Dissociation von ZnS u. CdS durch metallisches Zn und Cd. 313.
Mosso (U.), Therapeutische Anwendungen des wasserhaltigen, kiesels. Magnesiums 603. — Natur d. Aalblutgiftes 605.
Mourgues (L.), siehe: Gautier (A.).
Moyret (M.), Rosokarmin 533.
Muck, Petragit 429.
Muck (F.), Zerstörungserscheinungen an Kesselblech 820.
Mügge (O.), Krystallform des Brombariums 161.
Mühlhäuser (O.), Synthese d. Rosnniline 110.
Müller (A.), Seeschlamm 771. — Ammendienste d. Mutterkartoffeln 773. — Fossiles Holz 895.
Müller (F. C. G.), Wirkungsweise von Sprengstoffen 435. — Fabrikation des Sauerstoff mittels Bariumsuperoxyds 1000.
Müller (H.), Im Ammoniakrest substituierte Amidoxime 920.
Müller (H.) u. v. Pechmann (H.), Gemischte 1,2-Diketone 753. — α-Ketoaldehyde 914.
Müller (J. A.), Carbonylferrocyanwasserstoffs. 21. — Zus. d. Thermalw. d. Quelle Hammam-es-Salahin in d. Oase Biskra, Algier 895. — Best. d. Kohlens. in den Ackererden 947.
Müller (M.), Sauerstoffbest. im W. 699. Vorlesungsversuch f. d. Agrikulturchemie 786. — Leimgehalt in Knochen aus d. Diluvium 895.
Müller (P.), siehe: Nathansohn (M.).
Müller (R.), siehe: Bamberger (E.).
Müller-Erzbach (W.), Messung des Dampfdruckes v. gebundenem u. absorbiertem W. 356.
Müller-Jacobs (A.), Resinatfarben 427.
Müntz (A.), Rolle d. Ammoniaks bei der Ernährung höherer Gewächse 1052.
Müntz (A.) u. Marcano (V.), Nitrate in d. Regenwasser d. Tropen 156.
Münzing (L.), Verbb. d. Vanadins. mit Schwefels. 908.
Munk (J.), Wrkgg. d. Fettss. u. Seifen im Tierkörper 876.
Muter (J.) u. de Koninck (L. L.), Analyse v. Fetten u. Ölen 384.
Muthmann (W.), Allotropische Modifikationen d. Schwefels u. Selens 572. — Messelit 889.
Muthmann (W.) und Ramsay (W.), Krystallographische Unterss. der Phtalsäure 649.
Mylius, Morphin 543.

Nagelvoort (J. B.), Cantharidinbest. 562.
Nantier (A.), Phosphatische Kreide v. Beauval 263.
Nasini (R.), siehe: Paternò (E.).
Nason (F. L.), Mineralien aus d. Staate New-York 932.
Nasse (H.), Eisenreiche Ablagerungen im tierischen Körper 371.
Nastvogel (O.), Homologe d. Diphenyl-α-γ-diacipiperazins. 453. — Siehe: Bischoff (C. A.).
Nathansohn (M.) u. Müller (P.), Derivv. u. Reaktionen d. Tetramethyldiamidobenzophenons 761.
Natterer (H.), Durchgang d. Elektrizität durch Gase u. Dämpfe 897.

Negri (G. B.), Krystallform d. Tetrabromdiallyls 489. — Krystallform d. Pentamethyldihydropyridins 594. — Gmelinit aus dem Venetianischen 933. — Krystallform d. Apophyllites v. Montecchio Maggiore 933.
Nellensteyn (G. D.), Ausziehen d. Aromas d. Früchte 831*.
Nelson (F. E.), Seifenlsg. für Clarke's Härtebest. im W. 808.
v. Nencki (M.), Prüfung d. Reagenzien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit 377. — Zers. d. Eiweifs durch anaërobe Spaltpilze 847.
v. Nencki (M.) u. Rotschy (A.), Hämatoporphyrin u. Bilirubin 797.
v. Nencki (M.) u. Sieber (N.), Die bei d. Eiweifsgärung auftretenden Gase 848. — Bildung d. p-Milchs. durch Gärung d. Zuckers 849.
Nernst (W.), Vorgang d. Auflsg. v. Metallen u. Salzen 677. 898. — Elektromotorische Wirksamkeit d. Jonen 782.
Nessler (J.), Wrkg. d. Bodens u. d. Düngung auf d. Verbrennlichkeit d. Tabaks 352°. — Mangelhafte Gärung bei Trauben-, Obst- u. Beerenweinen 774.
Netolitzky (A.), Sanitätspolizeiliche Gutachten aus d. bezirksärztlichen Praxis 336.
Netto (C.), Darst. v. Aluminium 824.
Neubert (O.), siehe: Klein (J.).
Neugebauer (A.), siehe: Tafel (J.).
Neumann (G.), Halogenquecksilberss. 316.
Neumeister (R.), Einw. gespannter Wasserdämpfe auf Proteïne 188. 797. — Schicksal d. Eiweifsnahrung im Organismus 294. — Chemie d. Verdauungsorgane 373.
Neuss (C.), Bittermandelw. 542. — Haltbarkeit d. Jodoformlsg. 542.
Nevinny (J.) u. Jolles (A.), Gutachten d. k. k. obersten Sanitätsrates über den Bleigehalt d. Sodawasser-Syphonverschlüsse 474.
Nickel (E.), Farbenreaktion d. Nelkenöls mit Anilinsulfat 63. — Farbenreaktionen u. Aldehydnatur d. Holzes 197. — Tendenz d. technischen Entwickelung in bezug auf d. Kaliumverbb. 823.
Nicotera (L.), Thymolzimmts. 500.
Niederstadt, Fälschungen v. Nahrungsmitteln in Hamburg 982.
v. Niementowski (St.), Derivv. d. m-Toluchinazolins u. d. m-Homoanthranils. 331. — Nitrierte Diazoamidoverbb. 919.
v. Niementowski (St.) u. Rozański (B.), Synthese d. Isatos. 501.
Niemitowicz, siehe: Kratschmer.
Nienhaus, Glykoside enthaltende Drogen 768.
Nieſsen, siehe: van Nieſsen.
v. Niessen (K.), siehe: Wohl (A.).
Nietzki (R.) u. Schmidt (Friedrich), Dioxychinon u. einige Derivv. dess. 407.
Nietzki (R.) u. Schmidt (L.), Benachbartes Tetramidobenzol 408.
Nilson (L. F.), Düngungsverss. mit Feldspat, löslichen Kalisalzen u. Thomasschlacke 983. — Siehe: Eggertz (C. G.).
Nilson (L. F.) u. Pettersson (O.), Molekulargröfse d. Aluminiumchlorids 641.
Nissen (F.), Bakterienvernichtende Eigenschaft d. Blutes 462.
Nölting (E.), Gemischte Indophenol-Indigoküpe 272. — Substantive Baumwollenfarbstoffe 287. — Farbstoffe v. Triphenylmethan 793. 916.
Nordkarolina, Versuchsstation, Verhältnis d. Meteorologie zum Pflanzenwachstum 352°.
Norris (H.), Hochempfindliche Kollodiumemulsion 427.
Nouel, siehe: Mesure.
Noyes (W. A.), Atomgewicht d. Sauerstoffs 233. — Siehe: Baeyer (A.).
Noyes (W. A.) u. Wiley (W. B.), Oxydation v. Benzolderivv. durch Ferricyankalium 184.
Nussbaum (Ch.), siehe: Lehmann (K. B.).

Obermayer (F.), Anw. d. Trichloressigs. in d. physiologisch-chem. Analyse 268.
Obolonski (N.), Nachw. d. Colchicins in Leichen 718.
Ochsenius (C.), Bildg. d. Natronsalpeters aus Mutterlaugensalzen 576. — Neue mineralogische Funde in Tarapaca 892.
Öhler (K.), Darst. orangefarbener Azofarbstoffe 430*.
Oelkers (L.), Oxamins. 318. 681.
Oelschlägel (C.), siehe: Ladenburg (A.).
Oestreicher, Anw. d. Hydracetins 602.
Ogle (J.), Zus. d. Traganths 562.
Oliver, Reagens auf Galle im Harn 380.
Olszewski (K.), Best. d. Siedepunktes d. Ozons u. d. Erstarrungstemperatur d. Äthylens 14.
Omeis (Th.), Inversion v. Saccharose 587. — Entwickelung d. Frucht d. Heidelbeere 598.
Oppenheimer (E.), Xylenylamidoxim 924.
Orth, Verseuchung d. Tabaksbodens 722.
Osann (A.), Cordierit führender Andesit 482.
Ossipoff (J.), Verbrennungswärme einiger organischer Verbb. 17. 550. 552. 736.
Osterberg-Graeter (A.), App. zur Herst. neutraler Seifen 64*.
Ostwald (W.), Einheit d. Atomgewichte 13. — Affinitätsgröfsen organischer Säuren 14. — Dissociationstheorie d. Elektrolyte 280. — Einheit der Atomgewichte 356. — Herleitung einiger Sätze d. mechanischen Wärmetheorie 679.

Otto (A.), siehe: Wallach (O.).
Otto (R.), Priorität d. Entdeckung d. normalen Tricyanide 250. — Synthese d. symmetrischen Diphenylsulfonacetons 690.
Otto (R.) u. v. Pechmann (H.), Homologen d. Diacetyls 754.
Otto (R.) u. Rössing (A.), Verh. d. Halogenverbb. v. Alkoholradikalen gg. d. Natriumverb. d. Phenylsulfoacetsäureäthyläthers 252. — Verh. d. Phenylsulfonatracetsäurecäthyläthers bei d. trockenen Destillation 253.
Otto (R.) u. Troeger (J.), Synthese v. Ketonss. durch Einw. v. Säurechloriden a. Propionitril 252.
Ouvrard, siehe: Troost.
Owen (F. A.), Best. v. Indigotin für Handelszwecke 217.

Paal (C.) u. Busch (M.), Synthese v. Chinazolinderivv. 977.
Pagliani (S.), Gleichgewicht in verdünnten gelösten Systemen 176. — Chemisches Gleichgewicht in Systemen, welche in verd. Lsgg. enthalten sind 355. 732.
Padberg (C.), siehe: Vortmann (G.).
Padé (L.), Neue Prüfungsmethoden u. Fälschungen v. Kaffee 341. — Nachw. u. Best. d. Natriumdicarbonats in d. Milch 512.
Padé (M.), Best. v. Natriumdicarbonat in d. Milch 939.
Palmer (C.), Konst. d. Allylcyanids 179.
Palmer (T. C.), Prüfung d. Blauholzextraktes 218.
Paltauf u. Heider, Bacillus maïdis 600.
Parcus (E.), siehe: Beythien (K.).
Parenti (C.), Färbung organischer Substanzen mit Sulfocyans. 196.
Parker (G.), siehe: Fittig (R.).
Parmentier (F.), Vork. v. Natriumsulfat in d. Atmosphäre 17.
Partridge (E. A.), Ggw. v. Paraffin im Rohpetroleum 428.
Pashkoff (V.), siehe: Chroustchoff (P.).
Passerini (N.), Entfernung d. ranzigen Geschmackes aus Ölen 807.
Passmore (F.), siehe: Fischer (E.).
Patein (C.), Fehlerquelle beim Nachw. u. d. Best. d. Albumins 714. — Sulfine 442.
Paternò (E.), Die durch Alkohole hervorgebrachte Erniedrigung im Gefrierpunkte d. Benzols 286. — Lapachos. u. ihre Derivv. 328.
Paternò (E.) u. Nasini (R.), Molekulargewicht organischer Substanzen 21.
Patrick (G. E.), Maßanalytische Best. d. Fettes in d. Milch 386.
Pattinson (H. S.), siehe: Pattinson (J.).
Pattinson (J.) u. Pattinson (H. S.), Chilenische Manganerze 892.
Pawlewski (B.), o-Tolyl-β-imidobutan 685. — Einw. v. Chlorsulfos. auf Phenylsenföl 690.
Péchard, Einfl. d. unbewachsenen Bodens d. Gipses u. Thones auf d. Konservierung d. N, die Fixierung v. NH_3 u. d. Nitrifikation 772.
Péchard (E.), Oxalmolybdänsäure 70. — Verbb. d. Metawolframs. mit Alkalien u. alkal. Erden 248. — Phosphorwolframs. 556.
v. Pechmann (H.), Reduktion d. Diacetyls 679. — Siehe: Müller (H.). — Siehe: Otte (R.).
Pedicini, Vergiftung durch Stramonium 605.
Pellat (H.), Grenze zwischen Polarisation u. Elektrolyse 277.
Pellizzari (G.), Sublimatseife 155. — Alloxan u. Pyrazolbasen 329. 594.
Pembrey (M. S.), siehe: Haldane (J. S.).
Pendleton (H.), siehe: Michael (A.).
Perier (L.), Löslichkeit d. Rohrzuckers in destilliertem W. 123.
Perkin (W. H.), Magnetisches Rotationsvermögen v. N-Verbb. 12. — Wrkg. v. Propionyl- u. Butyrylchlorid auf Phenol 405. — F. einiger Salicyl- u. Anissäureverbb. 407. — Siehe: Colman (H. G.). — Siehe: Gladstone (J. H.). — Siehe: Kipping (F. S.).
Perkin jun. (W. H.), siehe: Colman (H. G.). — Siehe: Kipping (F. S.).
Perman (E. P.), Siedepunkt v. K u. Na 20. 284.
Perroni (L.), Best. d. Kupfers in Legierungen 879.
Personali (St.), Methylal 602.
Peter August v. Sachsen-Koburg-Gotha, Albit v. Morro Velko 164. — Meteorit v. Bom Jesus dos Meiras 164. — Mineralogie u. Petrographie Brasiliens 1068.
Petermann (A.), Analyse v. Futtermitteln 1037. — Assimilierbarkeit d. Phosphors in d. Thomasschlacke 1036. — Chemie u. Physiologie d. Zuckerrübe 1035.
Peters (C.), siehe: Will (W.).
Peters (W. L.), Organismen d. Sauerteiges 847.
Petersen (A.), Best. d. Morphingehaltes im Opium 997.
Petersen (E.), Fluorverbb. d. Vanadiums 401. 741. 907. — Neutralisationswärme der Fluoride 898.
Petersen (J.), Darst. d. Geiserercheinungen 892.
Petit (P.), Bildungswärme einiger aromatischer Verbb. 734. — Siehe: Berthelot.
Petri (R. J.), Reduktion v. Nitraten durch die Cholerabakterien 45. — Gehalt der Nährgelatine an Salpeters. 48. — Benutzung flüssiger Kohlens. zur Best. d. Luftwechsels 299.

Petrowitsch (M.), Syrmischer Wermutwein 533.
Petschek u. Zerner, Saccharin 473.
Pettersson (O.), Volumetrische Best. d. im W. gelösten Gase 306. — Siehe: Nilson (L. F.).
Pettersson (O.) u. Sondén (K.), Absorptionsvermögen d. W. für d. atmosphärischen Gase 283.
Pfeifer (F.), Vorkommen v. schwefliger Säure im Biere 954.
Pfeiffer (E.), Steinholz 107.
Pfeiffer (L.), Schweflige Säure u. ihre Verwendung bei Herst. v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 300.
Pfeiffer (Th.), Rohfaser u. einige Formen d. Cellulose 30.
Pfitzinger (W.) u. Gattermann (L.), Konst. d. Primulins 74.
v. d. Pfordten (O.), siehe: König (Th.).
Philips (B.), Einw. v. Alkylbromiden u. von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydrazin 410.
Phillips (S. E.), Synthese d. Harns. 179. — Synthese d. Caffeïns 257.
Phipson (T. L.), Ggw. v. Zinn in Zucker 152. — Arsenhaltiges W. v. Court St. Etienne 568.
Phomina (E.), Unterss. über Verbb. der Euxanthongruppe 762.
Pickering (S. U.), Ausdehnung des W. u. anderer Fll. 11. — Natur d. Lsgg. 14. 393. 435. — Neutralisationswärme von Schwefels. 16.
Pictet (A.), Einw. v. Phosphoroxychlorid u. v. Chlorsulfos. a. Acetanilid 78.
Pictet (A.) u. Bunzl (R.), Einw. v. Chlorzink auf Äthylacetanilid 446.
Piefke (C.), Wasserversorgung 801.
Pigeon (L.), Platinchlorid 69.
Pilar (G.), Agramer Wasserleitung 1069.
Piltschikoff (N.), Elektrolytische Polarisation durch d. Metalle 11. — Änderungen d. Stromintensität während der Elektrolyse 355.
Pinner (A.), Benzaldehyd 287. — Amidine u. Pyrimidine 655. — Pyrimidine 656. 665. 975.
Pinchon (A.), Prüfung d. Pfeffers 946.
Pizzi (A.), Trüffeln 609. — Boden der Trüffelbeete 983.
Planchon (V.), Acidität d. Mehle 886.
v. Planta (A.), Futtersaft d. Bienen 294.
Platz, Gletscherspuren im Schwarzwalde 675.
Platz (B.), Flugstaub aus d. Koksöfen 959.
Pellet (H.), Rübenanalysen 391.
Plessy (M.), Neues Reagens auf Rohrzucker, Traubenzucker u. Pyrogallus. 860.
Ploeg, siehe: van der Ploeg.
Plugge, Einfl. d. Saccharins auf d. Verdauung 298.
Pohl (J.), Fällbarkeit kolloider Kohlehydrate durch Salze 1022.
Poincarré u. Macé, Ggw. lebender Keime in Konserven 154.
Poleck (Th.), Konst. d. Safrols 1025. — Oxysulfide d. Quecksilbers 1044.
Poleck (Th.) u. Thümmel (K.), Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter d. Äthyläthers 1020.
Polenske (E.), Best. d. Arsens 58. — Konservierungsmittel für Fleisch 97.
Politis (J. E.), Schnelle Best. v. Zucker durch $^1/_{10}$ Kupferlsgg. 390.
Pollak u. Wilde, Wasch-, resp. Trockenapparat 631.
Pollok (J. H.), Schwer zu verhüttende Golderze 419.
Popovici (M.), Analyse d. Tabaks 1051.
Pott (R.), Harnsäurebest. nach Fokker-Salkowsky 382.
Prausnitz (W.), Ausnutzung d. Bohnen im Darmkanale d. Menschen 854.
Prazmowski (A.), Wesen u. biologische Bedeutung d. Wurzelknöllchen d. Erbse 852.
Preis (K.), Best. v. Phosphors. bei Ggw. v. Kiesels. 57.
Prendel (R.), Wiluit 889.
Preufser (J.), Ersatz für das Chlorcalciumrohr 117.
Prevost (E. W.), Vegetationsschäden durch saure Gase 608.
Proctor (B. S.), Tannin 1044.

Quinquaud, Wrkg. d. Glykoside auf den Organismus 376. — Siehe: Gréhant.

Rabe (H.), β-Oxynaphtoes. 977.
Racine, Warnungsapp. gg. Kohlenoxydvergiftung 298.
Radziszewski, Oxalin- u. Glykoxalinbasen 985. — Synthesen mittels Doppelsalzen d. Aluminiumchlorids 1048.
Rambousek (C.), Anbauverss. mit Kartoffelsorten 352°.
Rammelsberg (C.), Eisencyanidverbb. 312.
Ramsay (W.), Molekulargewicht d. Metalle 398. — Siehe: Muthmann (W.).
Rasenack (P.), Mineralwasser aus Kamerun 166.
Raudnitz (R. W.), Verdaulichkeit gekochter Milch 470.
Raulin (G.), Wrkg. v. Phosphaten auf d. Kultur v. Cerealien 773.
Raulin (J.), Wrkg. d. Phosphate auf Cerealien 432°.
v. Raumer (E.), Einige paläolithische Gesteine d. Fichtelgebirges 484. — Unvergärbare rechtsdrehende Bestandteile d. Honigs 1023.

Ravizza (F.), Saccharomyces mycoderma 425.
Raydt, Kohlensäureindustrie 525.
Readman (J. B.), Fabrikation v. Ferrocyankalium 1001.
Regnauld (J.), Chloroform u. Methylenchlorid 298.
Reichardt (E.), Elementaranalyse flücht. Fll. im Sauerstoffstrom 508. — Best. v. Jod durch Eisenchlorid u. Verflüchtigung d. Jods 511. — Chemische Unters. d. W. d. neuen (Ottilien-)Quelle in Suhl 568. — Zinkstaub 642. — Verfälschte Bleiglätte 643.
Reicher (L. Th.). Beziehung zwischen osmotischem Druck u. elektrischer Leitungsfähigkeit 176. — Siehe: Van't Hoff (J. H.).
Reichl (C.), Eine neue Rk. auf Eiweifskörper 380.
Reinhardt (C.), Natriumhypophosphit u. Best. d. Chroms u. d. Kupfers in Eisen u. Stahl 60.
Reinitzer (F.), Physiologie d. Gerbstoffes 292. — Lupulinbest. im Hopfen 714.
v. Reis (M. A.), Best. des Schwefels im Eisen 191. — Arsenbest. im Eisen 379.
Reiser (K. A.), Eruptivgesteine d. Algäu 1067.
Reissert (A.), Pyranilpyroins. u. Mesaconanils. 746.
Reitmair (O.), Short's Methode d. Milchfettbest. 204. — Kalkbest. bei Ggw. v. Phosphors., Eisen, Thonerde u. Mangan 302.
Rempel (R.), Verwendung v. Ammoniaknormallaugen 377.
Remsen (I.), o-Sulfobenzoës. 180. — Natur u. Struktur d. Doppelhaloidsalze 281.
Remsen (I.) u. Burton (W. M.), Wirk. verd. Säuren auf Benzoësäuresulfinid u. Unters. d. Saccharins 874.
Remsen (I.) u. Dohme (A. R. L.), o-Sulfobenzoës. u. einige ihrer Derivv. 823.
Remsen (I.) u. Graham (R. O.), Das Verh. der aus d. drei Nitranilinen u. d. aus d. drei Amidobenzoësäs. erhaltenen Diazoverbb. geg. Alkohol 288.
Remsen (I.) u. Linn (A. F.), Sulfophtaleïne 179.
Renard A.), Phenylthiophen 1021.
Renk, Verunreinigungen der Werre 95. — Kanalisierung d. Residenzstadt Schwerin 979. — Reinhaltung d. Kötschaubaches bei Pölsneck 979. — Kanalisierung v. Altenburg 980. — Verunreinigung d. Wakenitz, Trave u. des Stadtgrabens bei Lübeck 980.
de Renzi, Heilung d. Lungentuberkulose 151.
Retgers (J. W.), Best. d. spez. Gewichts von in W. löslichen Salzen 733.
Reusch (H.), siehe: Lellmann (E.).
Reuss (W.), Chemie d. Konservenfabrikation 980.
Reuter, Blatta orientalis 582. 991. — Trennung d. drei Xylole d. Steinkohlenteers 425. 426.
Reuter (F.), siehe: Anschütz (R.).
Reuter (L.), Senegawurzel 100. — Sublimateosinlsgg. 509. — Einw. v. Chloralhydrat auf Glas 562. — Kongokaffee 608. — Morphinhydrochlorid u. Bittermandelw. 769. — Geschichte d. Eucalyptushonigs 991. — Urtica urens u. Urtica dioica 991. — Urtica pilulifera 992 — Senegawurzeln 1034.
Reverdin (F.) u. de la Harpe (Ch.), Best. d. Kalkes in Erden 194. — Darst. v. p-Phenylendiamindisulfos. u. v. Azofarbstoffen 832*. — Analyse d. Methylaniline 943.
Reynolds (J. E.), Siliciumverbb. 130. 365. — Thiocamf 153.
Reynolds (R.), Sind Gasflaschen löslich? 1009.
Rhode (G.), siehe: v. Miller (W.).
Ricciardi (L.), Verbreitung d. Thonerde in d. Pflanzen 49.
Richarz (F.), Elektromotorisches Verhalten v. Platin in Überschwefels. 433.
Richards (Th. W.), siehe: Jannasch (P.).
Riche, Verzinnung v. Kupfergefäfsen 96.
Riche (A.), Sodaindustrie 107.
Richmond (H. D.), Apparate für Butteranalyse 266. — Best. des Fettes in d. Milch 385. — Notiz zu einer Arbeit v. Johnstone 518.
Richter (E.), Abkömmlinge d. beiden isomeren Naphtenylamidoxime 924.
Richter (H.), Analyse d. Rums 943.
Rideal (S.), Organische Borverbb. 130.
Rieche (F.), Die vier isomeren Nitro-methoxybenzaldehyde 792.
Riedel (J. D.), Eine neue Methode d. Phenacetinfabrikation 769.
Riley (J.), Legierungen von Nickel u. Stahl 645.
Ritsert (E.), Nachw. kleinster Mengen Arsens 193. — Schmelzpunktbest. 703. — Methacetin 707. — Glycerin 990. — Best. d. Morphingehaltes d. Opiums 997 — Somnal 1033.
Robineau (F.), siehe: Soret (L.).
Robinson (H.), siehe: Solly (H.).
Robinson (W. S.), siehe: Jackson (C. L.).
Roch (G.), Salicylsulfos. als Eiweifsreagens 703.
Rodger (J. W.), siehe: Thorpe (T. E.).
Rösing (B.), Destilliertes Blei 168. — Studien über Werkbleientsilberung durch Zink 248°. — Abänderung d. Parkesprozesses 529.
Rössing (A.), siehe: Otto (R.).

Rössler (C.), Feinmachen d. Blicksilbers 1002.
Röttger (H.), Wachsunters. 946.
Roger (G. H.), Prodd. v. Mikroben, welche d. Entwickelung v. Infektionen begünstigen 461.
Rogers (A. J.). Reduktion d. schwer reduzierbaren Metalle 1041.
Rohde (A.), Nickelkochgeschirre 803.
Rohn (S.) u. Wichmann (H.), Unreines Tiefbrunnenwasser 93.
Rohrbeck (H.), Wärmeregulatoren 618.
Roller (C.), Gasbadeöfen 803.
Romanis (R.), Petroleum aus Birma 272.
Romburgh, siehe: Van Romburgh.
Rommier (A.), Verfeinerung d. Bouquets eines gewöhnlichen Weins durch Änderung d. Hefe 271.
Roozeboom (H. W. B.), Löslichkeit d. Salze 14. — Plötzliche Änderung in d. Löslichkeit v. Salzen 732. — Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen u. fl. Verbb. v. W. mit Salzen 898.
Roscoe (H.), Aluminium 269.
Roscoe (H. E.) u. Lunt (J.), Best. des im W. gel. Sauerstoffs 509. 1071.
Roser, Cotarnin 571.
Rossati, Das künstliche Altern d. Aquavite 422.
Rossi (E.), siehe: Maissen (P.).
Rossolymo (A.), Substituierbarkeit d. Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid 78.
Rothberg (M.), siehe: Hell (C.).
Rother (G.), Gesundheitliche Nachteile d. Zuckerfabriken 803.
Rotschy (A.), siehe: Nencki (M.).
Rousseau (G.), Bariumkobaltite u. ein Kobaltoxyd mit Säurefunktion 313. — Bildung v. alkalischen u. erdalkalischen Platinaten bei hoher Temperatur 400.
Roux (L.), siehe: Barbier.
Rozański (B.), Isomere Dinitro-p-toluylss. 974. — Siehe: Niementowski (S.).
Rüger (C.), Peptone u. Papaya-Fleischpepton 339.
Rügheimer (L.), Einw. v. Natriumäthylat auf Hippursäureester 756.
Ruhemann (S.), Einw. v. Chloroform u. alkoholischem Kali a. Hydrazine 78. — Siehe: Skinner (S.).
Ruhemann (S.) u. Blackman (F. F.), Benzophenylhydrazin 917.
Rullmann, Wasserunterss. 48.
Russanow (A.), Kondensationsprodd. v. Benzaldehyd mit Phenol und Thymol 750.
Rutley (F.), Tachylyt d. Victoria Park bei Glasgow 566.

Sabatier (P.), Geschwindigkeit d. Umwandlung d. Metaphosphors. 20.
Sack (E.), App. zur indirekten Kohlensäurebest. 7.
Sadtler (S. P.), Neue Verbesserungen in der Fabrikation des Chloroforms 440.
Saget (G.), Neues Verfahren d. Chrombeize 425.
Saint-Edme (E.), Passivität d. Kobalts 556.
Saint-Pierre (O.), siehe: Hanriot.
Salkowski (E.), Zuckerbildg. u. andere Fermentationen in d. Hefe 259. — Best. d. Harns. im Harn 515. — Größe d. Harnsäureausscheidung 695.
Salkowski (H.), Derivv. d. p-Oxyphenylessigs. 752.
Salvatori (S.), Analyse d. Butter 387.
Salzer (Th.), Alkaloidbest. in chlorophyllhaltigen Extrakten 542. — Prüfung von fetten Ölen 215.
Salzmann (H.), siehe: Willgerodt (C.).
Sansoni (L.), Reaktionen, welche zur Feststellung d. Ggw. freier Salzs. im Magensafte dienen 382.
Santi (A.), Enthält das menschliche Hautfett Lanolin? 695.
Saposchnikoff (W.), Stärkebildg. aus Zucker in d. Laubblättern 371.
Sauer (A.), Äolische Entstehung d. Löß 575. — Künstliche Darst. von Mineralien 833.
Sautermeister (O.), Mikroskop. Nachw. v. Blut 993.
Schacht (C.), Chloroform 991.
Schädler (K.), Apparate zur Unters. d. Fette 861. — Ungnadiaöl 101.
Schär (E.), Verbreitung chemischer Verbb. in d. Pflanzenwelt 144. 466.
Schaerges (C.), siehe: Lerch (O.).
Schärtler (L.), Spiritusveredelung 1005.
Schaffer (F.) u. Bondzynski (S.), Labfermentwirk. u. Reifungsprozeß d. Käse 844. — Siehe: Hess (E.).
Schall (C.) und Dralle (Ch.), Brasilin 335.
Scheibler (C.) u. Mittelmeier (H.), Invérsionsprodd. d. Melitriose 557.
v. Scherpenberg (P. A.), Verhalten d. Wismutes zu Schwefel und Selen 643.
Schetlik (B.), Technische Analyse rohen Natriumsulfids 211.
Schetty (F.), Magenfunktion bei Phthisis pulmonum tuberculosa 607.
Schieffelin (W. J.), siehe: Bamberger (E.).
Schiff (H.), Phloroglucingerbs. 250. — Konst. d. Felixs. 913.
Schiff (H.) u. Vanni (A.), Fluoreszierende Derivv. aromatischer Metadiamine 916.
Schiller, Wachstum d. Typhusbacillen 47.
Schilling (E.), Dowsongas 111.
Schipiloff (C.), Verdauungsfermente 1054.
Schlagdenhauffen (F.), siehe: Heckel (E.).

Schleich (C.), siehe: Lellmann (E.).
Schlösing (Th.), Beziehungen d. atmosphärischen Stickstoffs zum Ackerboden 505. 770. — Nitrifikation d. Ammoniaks 771.
Schlösing jun. (Th.), Bodenluft 984.
Schmidhammer (W.), Vorteilhafteste Vergasung d. Kohle 429.
Schmidt, Künstliche Muttermilch 99. — Anbauverss. mit Kartoffelsorten 432°.
Schmidt (E.), Alkaloide 578.
Schmidt (Franz), Einw. v. Säurechloriden u. Säureanhydriden auf Natriumphenylhydrazin 411.
Schmidt (Friedrich), siehe: Nietzki (R.).
Schmidt (F. W.), siehe: Krüss (G.).
Schmidt (L.), siehe: Nietzki (R.).
Schmidt-Mühlheim, Darst. künstlicher Muttermilch 981.
Schmitt (C.), Reinigung u. Gewinnung eines hochprozentigen Weingeistes ohne Destillation 951.
Schmitt (R.), Best. v. Berliner Blau in alten Gasreinigungsmassen 998.
Schneider (A.), Unters. von Extrakten 581. — Creolinfrage 767. — Bestimm. d. Alkaloidgehaltes 997.
Schneider (A.) u. Lübbert (A.), Verpackung u. Aufbewahrung v. Sublimatverbandstoffen 992.
Schneider-Nedlitz (A.), Wie lassen sich die toten Punkte bei d. Kunsthefenbereitung umgehen? 1004.
Schönbrodt (R.), Derivv. d. Acetessigesters 652.
Scholvien (C.), Bromäthyl 990.
Schottelius, Verhalten d. Tuberkelbacillen im Boden 582.
Schrank (J.), Unterss. über d. im Hühnerei die stinkende Fäulnis hervorrufenden Bacillus 463.
Schreib (H.), Ammoniaksodaprozeſs 822.
Schribaux, siehe: Gatellier (E.).
Schrodt (M.), Verss. mit d. Balancezentrifuge 609. — Jahresbericht d. milchwirtschaftlichen Versuchsstation u. Lehranstalt zu Kiel 773.
Schrötter, Hydrangin 333.
Schrötter (H.), Äther d. Eiweiſskörper 766.
Schubart (L. H.), p- u. o-Homobenzenylamidoxim 923. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf d. Kaliumverb. d. p-Homobenzenylamidoxims 923.
Schütze (R.), Tiercellulose 588.
Schukowsky (St.), Einw. v. Äthyljodid a. Malonsäureäthyläther 27.
Schulte im Hofe, Einfl. d. Milchs., bezw. Schwefelsäure auf d. Stickstoffgehalt d. Maische 955.
de Schulten (A.), Darst. krystallisierter Kobalto- u. Ferrohydrate 555. — Darst. chlorhaltiger Zinkphosphate u. Arseniate 843.
Schultze (E.), Einfl. d. Nahrung auf d. Ausscheidung d. amidartigen Substanzen 374.
Schultze (W.), Best. d. Extraktausbeute v. Mals 928°.
Schulz (O.), Anleitung zu hygienischen Unterss. 981. — Molekulargew. d. Säuren d. Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ 985.
Schulze (E.), Zus. d. Pflanzenzellenmembranen 49. — Betaïn u. Cholin aus d. Samen v. Vicia sativa 466. — Bildg. v. Rohrzucker in etiolierten Keimpflanzen 694.
Schumann, Volumveränderung v. Mörtel u. Steinen 825.
Schunk (E.), Chemie d. Chlorophylls 693.
Schuster (M.), siehe: Becke (F.).
Schwaderer (R.), siehe: Lellmann (E.).
Schwarz (J. A.), Korrosionen in Dampfkesseln 821.
Schwarz (P. W.), siehe: Stein (W. M.).
Schweissinger, Bleivergiftung v. Kühen 153. — Verdorbenes Schmalz 154. — Mandelmilchextrakt 156. — Futterwert d. Weifswurmes 160. — Harnanalyse in d. Praxis 515.
Schwicker (A.), Sulfite u. Thiosulfate 633.
Scofield (H.), siehe: Haycraft (J. B.).
Seamon (W. H.), Nachw. v. Jod 809.
Sebelien (J.), Fettbestimm. in Buttermilch 204.
Sée (G.), Milchzucker als Diureticum 606.
Segall, siehe: Buchner.
Seger (H.), Zur Aufstellung einer Feuerfestigkeitszahl 168.
Sehrwald (E.), Belegzellen d. Magens als Bildungsstätten d. Säure 799.
Sell, Besteuerung d. Branntweins 108.
Sels, Ölfarbenanstrich auf d. Cementverputz 168.
Semmler (F. W.), Kohlenwasserstoff im ätherischen Öle v. Carlina acaulis 595.
Sempotowski (L.), Isomere Derivv. d. Äthylbenzols 973.
Sestini (F.), Kupfersulfat u. indifferente Pulver 774. — Gebrauch v. Kupfersulfatlsgg. 775.
Setlik (B.), Technische Analyse d. Wolframits 998.
Setschenow (J.), Konst. d. Salzlsgg. 435.
Seubert (K.), Halogensubstitutionsprodd. d. Benzols u. Toluols 912. — Siehe: Meyer (L.).
Sidersky (D.), Indirekte Rübenanalyse 524.
Sidler (E.), siehe: Levy (S.).
Sieber (N.), siehe: Nencki (M.).
Siebold (L.), Farbholzextrakte 220.
Siegert (Th.), Sektion Hirschstein 1064.
Siegfried (M.), Äthylenmilchs. 1015.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).

Silow (P.), Legierungen 279.
Sindall (R. W.), β-Bromnaphtalinsulfos. 414.
Singer (J.), Schwefelkohlenstoff, seine Darst. u. Reinigung 224°.
Sjögren (H.), Auswerfung v. Naphta bei Baku 936.
Skinner (S.) u. Ruhemann (S.), Citronen- u. Aconits. 26.
Skraup (Z. H.), Benzoylverbb. v. Alkoholen, Phenolen u. Zuckerarten 443. — Konst. d. Traubenzuckers 444. — Phloroglucin 871. — Kynurin 880.
Skraup (Z. H.) u. Wiegmann (D.), Codeïnmethyljodid 880.
Skraup (Z. H.) u. Würstl (J.), Konst. d. Chinaalkaloide 333.
Slinn (A. E.) u. Stubbins (H.), Einfacher App. zur Prüfung für Spiritus Aetheris nitrosi 815.
Smith (A. W.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Smith (E. F.), Oxydationsverss. mittels d. galvanischen Stromes 12. — Einw. v. Chlordinitrophenol auf Basen d. aromatischen Reihe 408.
Smith (E. F.) u. Keller (H. F.), Verb. $C_{21}Cl_{24}$ 126.
Smith (E. F.) u. Frankel (L. K.), Elektrolytische Trennung v. Hg vom Cu 195. — Elektrolytische Trennung d. Kadmiums v. Zink 302.
Smith (F. J.), Biegsames Rohr mit Wassermantel 1009.
Snow (H. W.), Prüfung d. ätherischen Öle 303.
Société Daguin & Co., Darst. v. Salzs. u. Chlor 720*.
Société générale de Maltose, Darst. haltbarer Malzwürze 951.
Söderbaum (H. G.) u. Widman (O.), Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols 496.
Söldner (F.), Extractum Malti 560. — Diastasebest. in Diastasemalzextrakten 712.
Sokoloff (E.), Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} u. C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol u. Äthyldipropylcarbinol 23. — Einw. v. Äthyljodid u. Zink a. Äthylpropylketon 27. — Einw. v. Methyljodid u. Zink a. Äthylpropylketon 27.
Soldaini (E.), Kupferlsgg. zur Best. d. Glykose 389.
Soldani (C.), Düngung d. Mais 432°.
Solly (H.) u. Robinson (H.), Francolit 933.
Soltsien (P.), Unterscheidung v. Weizen- u. Roggenmehl in Backwaren 215.
Solvay & Co., Behandlung kalkreicher Phosphate mittels schwefliger Säure 350*. — Darst. v. Chlor und Chlorkalk 351*.
Sondén (K.), siehe: Pettersson (O.).
Sonne (W.) u. Kutscher (F.), Einw. v. Luft u. Wärme auf d. Gerbstoff d. Weidenrinde 819.
Sonnenberger, Entstehung u. Verbreitung d. Krankheiten durch Milch 544.
Sorel (E.), Rektifikation d. Alkohols 108. 271. — Unterss. über d. Fabrikation d. Schwefels. 510.
Soret (A.), Okklusion v. Gasen bei d. Elektrolyse d. Kupfersulfats 277.
Soret (Ch.), Totalreflexion 832°.
Soret (L.) u. Robineau (F.), Nickeloxydiaminnitrit 556.
Sostegni (L.), Zus. d. wss. Lsgg. an d. Oberfläche d. Bodens 157. — Auffindung d. fremden Farbstoffe im Weine 616.
Souchay (Th.), Wurstvergiftung 296.
Späth (E.), Hydrographische Verhältnisse v. Oberfranken 896.
Spallanzani (P.), Flüchtige Fettsäuren d. Butter 339.
Spilker (A.), Stickstoffhaltige Abkömmlinge d. Salicyls. 1027.
Spilker (E.), Einfl. d. Alkalien auf d. Stoffwechsel 1056.
Spilker (W.) u. Löwe (C.), Elektrolyse v. Halogenalkalien 830*.
Spiridonoff (N.), Oxydation d. Öls. 679.
Sprague (Ch.), siehe: Buchka (K.).
Springfeld (A.), Giftige Wrkg. d. Blutserums des gemeinen Flufsaales 604.
Squibb (E. R.), Wertbest. v. rohem Cocaïn 813.
Squire (W. S.), Reinigung v. Alkohol durch Kohlenwasserstoffe 423.
Srpek (O.), Hydrierte Chinolinderivate 877.
Stadthagen (M.), Harngift 149.
Stahl (W.), Dokimastische Best. v. Blei in Abgangsprodd. 302. — Best. d. Kupfergehaltes manganhaltiger Geschicke 813.
Standke (O.), siehe: Klinger (H.).
Stark (A. C.), Probe auf Antipyrin 200.
Starting (A.), Bereitung d. Benzoësäure aus Harz 99.
Staveley (W. W.), Unters. v. roher Carbols. u. Kreosotöl 718. — Paraffine in Kohlenteerölen 959.
Stefan (J.), Diffusion v. Säuren u. Basen 354.
Steiger (E.), Best. d. Galactose 520.
Stein (W. M.) u. Schwarz (P. W.), Best. d. Ammoniaks durch Destillation 702.
Steinmann (G.), Mechanische Gesteinsumbildgg. aus d. nordschweizerischen Alpen 577. — Schalen- u. Kalksteinbildg. 1063.
Stelzner (A. W.), Lateralsekretionstheorie 486.
Stern (R.), Beziehungen zwischen chemischer Konst. u. physiologischer Wrkg. 465. — Einfl. d. Ventilation auf in d. Luft suspendierte Mikroorganismen 884.
Stern (J.), siehe: Amthor (C.).

Steuart (D. R.), Fabrikation v. Paraffinöl 248°.
Steyerthal (A.), Zur mikroskopischen Reaktion d. normalen menschlichen Fettgewebes 509.
Stift (A.), Einige Eigenschaften d. Saccharins 150. — Suppen- u. Gemüsekonserven 806.
Stillmark (H.), Ricin 978.
Stockmeier, Ranzidität d. Speisefette 1031.
Stoddart (F. W.), Pfefferverfälschung 474.
Stohmann (F.), Kalorimetrische Unterss. 734.
Stohmann (F.), Kleber (C.) u. Langbein (H.), Methode d. Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke 232. — Verbrennungswärme d. Benzols u. anderer Kohlenwasserstoffe d. aromatischen Reihe 356. — Wärmewert v. Carbonss. d. aromatischen Reihe 551. — Wärmewert d. Säuren d. Oxalsäurereihe u. d. Fumar- u. Maleïns. 734.
Stoklasa (J.), Best. v. Phosphorsäure mineralischen Ursprungs 57. — Zus. u. Natur d. Spodiumabfälle 107.
Storch (L.), Chemie d. Zinns 313. — Siehe: Lepéz (C.).
Storch (V.), Umbildung d. Milch bei d. Eutertuberkulose 1060.
Strache (H.), Oxydationsprodd. d. Chinoïdins 879. — Siehe: Goldschmiedt (G.).
Strassmann (H.), Isomere Methyldesoxybenzoine 80.
Streatfeild (F. W.), siehe: Meldola (R.).
Striegler, Darst. eines Soldaini'schen Reagens v. konst. Zus. 711.
Strohmer (F.), Versuchsbrunnen in Chwalkowitz 93. — Thätigkeit d. Versuchsstation für Rübenzuckerindustrie 98. — Vegetationsverss. mit Zuckerrüben 159. — Saccharin als Konkurrent d. Rohrzuckers 168. — Brechungsexponenten einiger Öle 213.
Stromeyer (W.), Zinc. oxydat. pur., arsenhaltig 342.
Stroschein (E.), Saug- u. Meſsvorrichtung für Meſspipetten 114.
Stubbins (H.), siehe: Slinn (A. E.).
Studer (B.), Harzuckernachweis durch Phenylhydrazin 198.
Stutzer (A.), Heu v. Stechginster 350.
Suida (W.), siehe: Mauthner (J.).
Suilliot, Darst. v. Borax 107.
Sussdorf (M.), Eine mikrochemische Reaktion auf tierischen Schleim 191.
Swaving (A. J.) u. Hilger (A.), Verh. d. Chinabasen gg. Xylol u. das Mayer'sche Reagens 615.
Sworn (S. A.), Rk. v. Benzochinon mit Cyankalium 913.
Sykes (W. J.), Unterscheid. d. Saccharomycetesarten 456.
Symons (W. H.), siehe: Gerrard (A. W.).

Tafel (J.), Schüttelapp. 308. — γ-Amidovalerians. 442. — Reduktion d. Hydrazone 447.
Tafel (J.) u. Neugebauer (A.), 2-Methylpyrrolidin 455.
Taffe (H.), Rasche Prüfung v. Talg u. festen Fetten, die mit Talg versetzt sind 719.
Takahashi (D.), Unterss. über einen Bestandteil d. Scutellaria laneolaria 100.
Takahashi (D.) u. Inoko (Y.), Fugugift 606.
Tamba (K.), Löslichk. einiger Alkaloide und deren Salze in chemisch reinem absoluten Äther 767. — Siehe: Hilger (A.).
Tamman (G.), Konst. d. Legierungen 15. — Wasserstoffsuperoxyd 1041.
Taniguti (K.), Einfl. d. Alkalien auf d. Oxydation im Organismus 696.
Tassinari (G.), Dioxythiobenzole 495.
Tauss (H.), Verhalten v. Holz u. Cellulose gg. erhöhte Temperatur 444.
Termier (P.), Leverrierit 164.
Teyxeira (G.), Milch 203.
Thal (R.), Fleisch-, Wild- u. Fleischgemüsekonserven 804.
The Cassel Gold Extracting Company Limited, Gewinnung v. Gold u. Silber aus ihren Erzen 831*.
Theegarten (A. W.), d. Wolgareservoirs 473.
Thiele (J.), Selbstregelnder App. zur Entwickel. v. Gasen aus Fll. 628. — Entwickelung v. Chlor aus d. Kipp'schen App. 638. — Entwickelung v. Stickoxyd 638.
Thierfelder (H.), Identität d. Gehirnzuckers mit Galaktose 1023.
Thörner (W.), Wasser aus d. Germaniabrunnen z. Schwalheim 166. — Unters. d. Fette 205.
Thomas, Hydrochinonentwickler 111.
Thompson (E.), Gasentwickelungsappar. 1010.
Thoms (G.), Böden Riga'scher Stadtgüter 346. — Düngungsverss. 432°.
Thoms (H.), Cocabasenforschung 334. — Zinksalzammoniakverbb. 965.
Thomson (W.), Heizwert v. 12 Proben Kohle 534.
Thorpe (T. E.) u. Rodger (J. W.), Thiophosphorfluorid 19.
Thümmel (K.), Quecksilberoxychloride 284. — Siehe: Poleck (Th.).

Tiemann (F.), Amidoxim d. Oxals. 687. — Einw. v. Hydroxylamin auf Senföle 687. — Mononitrierte Oxybenzaldehyde u. ihre Methyläther 791. — Amidoxime u. Azoxime 919. 1047. — Einw. v. Acetaldehyd u. Acetessigester auf Benzenylamidoxim 921.
Timiriazeff (C.), Protophyllin in etiolierten Pflanzen 693. — Verhältnis zwischen d. Intensität d. Bestrahlung und d. Zers. v. CO_2 in d. Pflanzen 694.
Timpe (Th.), App. zur Sterilisierung der Kuhmilch 98.
v. Toerring (H.), Graf, Glycerinbest. in Wein u. Bier 384.
Tollens (B.), siehe: Beythien (K.); Wheeler (H. J.).
Tollinger, Kartoffelanbauverss. 432°.
Tommasoli (P.), siehe: Unna (P. G.).
Traube (H.), Vork. v. Eklogit bei Frankenstein 163.
Traube (J.), Reinigungsverfahren f. Rohspiritus u. Branntwein 829. — Effekt d. Trauben'schen Verfahrens 830.
Traube (M.), Autoxydation 234. — Berichtigung 236. — Entstehung v. Wasserstoffsuperoxyd aus Überschwefels. 236. — Verh. d. Überschwefels. gg. Stickstoff 237.
Traube (W.), Einige Derivv. d. Allophans. 322.
Travoli (G. R.), siehe: de Blasi (L.).
Trillich (H.), Kohlensäureqest. im Trinkwasser 379. — Analyse d. Hauptbrunnens zu Münster a. Stein 896. — Kohlensäure im Trinkw. 1072.
Troost u. Ouvrard, Phosphate u. Silikate d. Thor- u. Zirkonerde 20.
Tsawoo-White (J.), Neues Alkaloid 691.
Tscheppe (A.), Gegorene Milch 457.
Tschirch, Chlorophyllbest. in Extractum filicis 580. — Bestimm. d. Chlorophylls 996.
Tuczek (F.), Antipyrinvergiftung bei einem Kinde 150.
Tummeley (E.) u. Vier (O.), Darst. v. Invertzucker durch Kohlens. od. schwefl. Säure unter Druck 827.
Turner (Th.), Während d. Härtens von Stahl auftretende Farben 948.
Tutein (F.), siehe: Baeyer (A.).
Tutton (A. E.), Krystallform d. Acetylcitronensäureanhydrids 647.
Twerdomedoff (S.), siehe: Hell (C.).

v. Udránszky (L.), Stoffwechsel in der Bierhefe 259. — Siehe: Hinsberg (O.).
v. Udránszky (L.) u. Baumann (E.), Vorkommen v. Diaminen, sogen. Ptomaïnen, bei Cystinurie 296.
Uffelmann (J.), Desinfektion infektiöser Darmentleerungen 460. — Lebensfähigkeit v. Typhus- u. Cholerabacillen in Fäkalmassen 47.
Uhl (C. u. Co.), Erzeugung d. Ammoniaks aus Melasserückständen 224*.
Unger, Prüfung v. Flor. Chrysanthem. cinerariaefolii 769. — Hygroskopizität d. Schwefels. 904.
Unger (H.), Gewürzunters. 218.
Ungerer (A.), Auslaugungsapp. für kontinuierlichen Betrieb 113.
Unna (P. G.), Flora dermatologica 261. 599.
Unna (P. G.) u. Tommasoli (P.), Flora dermatologica 458.

V., Kaliummetabisulfid u. Raffinose 395.
Vacek (M.), Geologische Verhältnisse d. Wechselgebietes 166.
Valenta (E.), Palmkernöl u. dessen Zus. 178.
Van der Kolf (A. P.) u. Van Leent (F. H.), Äthyläther u. Amid d. Cinchonins. 140.
Van der Marck, Best. d. Dextrins in narkotischen Extrakten 202. — Best. d. Alkaloidgehaltes in d. Kokablätt. 206.
Van der Ploeg (A. Ph.), Langen und Hundhausen, Ausscheid. v. vegetabilischem Eiweifs aus wss. Lsg. 224*.
Van der Zande (K. H. M.), Unsymmetrische Dialkylharnstoffe 125.
Van Geuns (I.), Pasteurisieren v. Bakterien 846.
Van Hamel Roos (P. F.), Gefährliche Fälschungen von Zuckerwerk 982. — Butterunters. 518.
Van Itallie (L.), Zus. d. Macassaröles 154.
Van Leent (F. H.), siehe: Van der Kolf (A. P.).
Vanni (A.), siehe: Schiff (H.).
Van Nieſsen, siehe: Wohl.
Van Romburgh (P.), Ersatz d. Alkylgruppen in d. Dinitroalkylanilinen durch H 132. — Tetranitrophenylmethylnitramin u. seine Umwandlung in Derivv. d. m-Phenylendiamins 365.
Van't Hoff (J. H.), Beziehung zwischen d. Affinität in absolutem Maïse u. Ostwald's Affinitätsgröfsen 278.
Van't Hoff (J. H.) u. Reicher (L. Th.), Umwandlungstemperatur bei d. doppelt. Zers. 16.
Vaubel (W.), Verhalten d. Natriumthiosulfats gg. Säuren 552. — Verhalten d. Natriumthiosulfats gg. Säuren u. Metallsalze 904.
Vée (A.), Darst. pharmazeutischer Extrakte 560.
Veley (V. H.), Bedingungen d. Rk. zw. Kupfer u. Salpeters. 247. — Unterss.

über die Auflösung von Metallen in Säuren 639.
Verband deutscher Schokoladefabrikanten, Unters. v. Kakaoerzeugnissen 946.
Vèzes (M.), siehe: Joly (A.).
Viard (G.), Zink- u. Kadmiumchromite 399.
Vielhaber (H. C.), Mafsanalyse 377.
Vier (O.), siehe: Tummeley (E.).
Vieth (P.), Methoden zur Best. d. Fettes in d. Milch 203. — Butterfettunterss. nach Reichert-Wollny's Methode 308. — Menge d. flücht. Fettss. im Butterfette 517.
Vighi (E.), s. Mazzara (G.).
Vigna (A.), Analyse d. Butter 386.
Vignon (L.), Variationen d. Säurefunktion d. Zinnoxydes 68. — Einw. v. W. auf Zinnchlorid 643. — Therm. Bild. v. Phenylendiaminsalzen 736.
Ville (G.), Unterss. über d. Beziehungen zwischen d. Farbe d. Pflanzen u. dem Reichtume d. Bodens an Nährstoffen 693. — Beziehungen zwischen d. äufseren Erscheinung d. Pflanzen u. dem Reichtume d Bodens an Nährbestandteilen 1051.
Ville (J.), Dioxyphosphinss. 318.
Vincent (C.) u. Delachanal, Verbb. v. Kupferoxyd mit Sorbit 869. — Sorbit 968.
Viquerat (A.), Vergleichende Prüfung über d. antiseptischen Wert v. HgJ_2- u. -chlorid- u. v. Kieselfluornatriumlsgg. 46.
Vitali (D.), Cyanquecksilber u. sein chem.-toxikologischer Nachw. 391. — Einw. d. konz. Schwefels. auf d. Chloride, Bromide u. Jodide d. Alkalimetalle in Ggw. einiger Metallsalze 398.
Vogel (J. A.), Portugiesische Weine 109. — Siehe: Gianetti (C.); Lehmann (F.).
Vogt (J. H. L.), Norwegische Erzlagerstätten 936.
Voigt (A.), Mafsanalytische Zinkbest. 195. — Einw. v. Chlormagnesium a. Bleioxyde 246. — Bedeutung d. Schwefels beim Zinkhüttenprozefs 949. — Hygroskopizität einiger Lagergalmeisorten 950.
Volger (A.), Entstehung d. Grundwässer 676.
Volhard (J.), Entwickelung v. Sauerstoff aus. d. Kipp'schen App. 683. — Acetondiessigs. oder Hydrochelidons. 650.
Vortmann (G.), Verhalten d. Natriumthiosulfats zu Säuren u. Metallsalzen 737. — S. Messinger (J.).
Vortmann (G.) u. Blasberg (O.), Kobaltoktaminsalze 967.
Vortmann (G.) u. Magdeburg (G.), Einw. d. schwefligen Säure auf Kobaltammoniumsalze 966.
Vortmann (G.) u. Morgulis (E.), Mercurikobaltammoniumsalze 907.
Vortmann (G.) u. Padberg (C.), Einw. d. Natriumthiosulfats auf Metallsalze 905. — Einw. d. Schwefels auf einige Metallsalzlsgg. 906.
Vosmaer (A.), Wiborgh'sche kalorimetrische Schwefelbestimmungsmethode 192. — Bequeme Darst. v. Chromchlorid 241. — Romit 535.
de Vries (H.), Methode zur Darst. farbloser Spirituspräparate 691.
Vulpius, Cocaïnhydrochlorid 581.
Vulte (H. T.), siehe: Wells (J. S. C.).

Wagemann (C.), Aufbereitung d. Zinnerze in Europa 224*.
Wagner, Düngungsverss. 348.
Wahlberg (E.), Best. d. Chromgehaltes im Eisen u. Stahl mittels Titrierens 194.
Wald (F.), Theorie d. Krystallisation 279.
Walden (P.), siehe: Bischoff (C. A.).
Waßker (J.), Affinitätsbest. org. Basen 865.
Wallach (O.), Bestandteile einiger äth. Öle 183. — Neues über Isomerieverhältnisse innerhalb d. Terpengruppe 183. — Molekularrefraktion d. Camphens 185.
Wallach (O.) u. Conrady (E.), Rotationsvermögen einiger Terpenderivv. 185.
Wallach (O.) u. Otto (A.), Eine mit Campher isomere Verb. 976.
Wallenstein (F.), Nufsöl, blond. 992.
Waller (E.), Einige Verss. mit Seifenlsg. 191.
Warburg, Elektrolytische Leitung des Glases u. Bergkrystalls v. F. Tegetmeier 577. — Inkonstante galvanische Elemente 577.
Warder (R. B.), Dynamische Theorie d. Best. d. Albuminoidammoniaks 858.
Warington (R.), Wert d. schwefelsauren Ammoniaks für d. Ackerbau 345. — Gehalt d. Regenwässer von Rothamsted an Salpeters. 504.
Warren (H. N.), Einw. v. Si auf Au, Ag, Pt u. Hg 284. — Chemie unter hohem Druck 627. — Bleichen bei d. Elektrolyse v. angesäuertem W. 731. — Darst. v. Silicium-, Aluminium- und anderen Chloriden in Gröfsen 843. — Magnesium als Reagens 937.
Warren (Th. T. P. B.), Verunreinigung v. W. durch Blei 152. — Wallnufsöl 250. — Beständigkeit v. Fettsäureglyceriden 402. — Thiocamf 474.
Wawrinsky (R.), Milchkommission in Stockholm 338.
Weber (C. L.), Absolute Geschwindigkeit d. Ionen 731.
Weber (R.), Verhalten d. Glases zu alkoh. u. äth. Fll. 563. — Einfl. d. Zus. des Glases auf seine Eigenschaften 617. — Einfl. d. Thonerde auf d. Entglasungsvorgang u. d. Schmelzprozefs d. Glases 947. — Siehe: Hartig (R.).
Wefers-Bettink (H.), Saft von Antiaris toxicaria 141.

Wegerhoff (P.), Oxime v. p-Chlorbenzophenon, p-Tolylphenylketon, Phenanthrenchinon u. Diphenylenketon 138.
Wehmer (C.), Calciumoxalat d. oberirdischen Teile v. Crataegus Oxyacantha L. 291.
Weichart (O.), siehe: Kehrmann (F.).
Weinwurm (S.), Best. d. Bors. im Weine 939.
Weisberg (J.), Pektinsubstanzen d. Rübe 828.
Weise (J.), p-Nitrobenzenylamidoxyime u. p-Methyl-o-nitrobenzenylamidoxim 922.
Weiske (H.), Übergang flüchtiger Fettss. aus. d. Futter in d. Milch 146.
Weiske (H.) u. Flechsig (E.), Wrkg. d. Alkohols bei Herbivoren 984. — Eiweifssparende Wrkg. d. org. Säuren 1061.
Weller (A.), Methacetin 343. — Unters. v. Pfeffer 524.
Wells (J. S. C.) u. Vulte (H. T.), Nachw. v. Sulfiden, Cyaniden, Ferro- u. Ferricyaniden, Chloriden, Bromiden und Jodiden 699.
Welzel (A.), Nachw. d. Kohlenoxyhämoglobins 942.
Wender (V.), ε-Dinitrophenol 126. — Trisubstitutionsderivv. d. Benzols 130. — Überführung d. Akrylsäureäthyläthers in β-Alanin 490.
Wendling (F.), Anstrichmasse 864*.
Wernecke, Verhalten d. Jods im W. 397.
Werner, Ernährung sehr milchreicher Kühe 488°. — Zuckernachw. im Harn 812.
Werner (E. A.), Benzylammoniumsuccinate u. ihre Derivv. 918.
Werner (P.), Einfl. d. Lichtes auf d. Färbung d. reinen Anilins 755.
Werther (M.), Milchsäurebildg. u. Glykogenverbrauch im quergestreiften Muskel 696.
Wesener (M.), siehe: König (J.).
Wetzke (Th.), Sprengwasseranalysen 800.
Weyl (Th.), Vergiftungen durch Baumwolle, die mit chromsaurem Blei gefärbt ist 149. — Safraninvergiftung 856.
Wheeler (H. A.), Plattnerit v. Idaho 479.
Wheeler (H. J.) u. Tollens (B.), Holzgummi 789. — Xylose od. Holzzucker 789.
White (J. T.), Best. d. Gerbstoffs im Thee 208.
White jun. (J.), siehe: Morse (H. N.).
Wichmann (H.), siehe: Rohn (S.).
Widman (O.), Konst. d. Cumenylpropionsäure 683. — p-Hydrozimmtcarbonsäure 684. — Umlagerungen innerhalb d. Propylgruppe 758. — Siehe: Söderbaum (H. G.).
Wiechmann (F. G.), Aschenbest. im Rohrzucker 940.
Wiegmann (D.), siehe: Skraup (Z. H.).
Wiens (A.), Spez. Volume einiger Ester d. Oxalsäurereihe 909.
Wiesner (J.) u. Molisch (H.), Durchgang d. Gase durch d. Pflanzen 850.
Wilbuschewicz (E.), Unterss. gelber Chinarinden 344.
Wilde, siehe: Pollak.
Wiley (H. W.), Die süfse Kassave 476. — Best. d. Molekurgewichts gewisser Substanzen durch die Siedepunkte ihrer Lsgg. 901.
Wiley (W. B.), siehe: Noyes (W. A.).
Wilhelm (H.), siehe: Klein (J.).
Will (H.), Prüfung d. Hefe auf Gärkraft 1028.
Will (W.) u. Bredig (G.), Einfache Molekulargewichtsbest. gel. Substanzen 172.
Will (W.) u. Peters (C.), Oxydation der Rhamnose (Isodulcit) durch Salpetersäure 404.
Willgerodt (C.), Darst. gasiger u. wss. Bromwasserstoff 618. — Symmetrische Nitrophenylhydrazine d. aromatischen Reihe 873.
Willgerodt (C.) u. Hermann (B.), o-p-Dinitrophenylphenylhydrazin, Dinitroso- u. Nitronitrosoazobenzol 685.
Willgerodt (C.) und Salzmann (H.), Halogensubstituierte Toluole u. Benzoësäuren 129.
Willgerodt (C.) u. Wolfien (R.), Chlorbrom-p-xylole u. einige Derivv. ders. 34.
Williams (C. H.), Hemiëdrische Entwickelung monokliner Krystalle 887.
Williams (G. H.) und Burton (W. M.), Krystallform d. metallischen Zinks 242.
Williams (R.), Jodabsorption v. Butterfett 205. — Entdeckung v. Verfälschung. ätherischer Öle 864.
Williamson (R. J.), siehe: Haycraft (J. B.).
Williamson (S.), siehe: Bamberger (E.).
Wilm (Th.), Chloradditionsprod. vom Kaliumplatincyanür 314. 1044.
Wilson (J. A.), Das freie kaustische Alkali in d. Seife 269.
Windisch (C.), Nachw. u. Best. d. Fuselöles 207.
Windisch (W.), Gärversuche 954.
Wingham (A.), siehe: Ball (J.).
Winkler (C.), Gasanalyse 190.
Winkler (L. W.), Löslichkeit d. Sauerstoffs in W. 396.
Wislicenus (J.), Ermittelung d. räumlichen Atomlagerung 666.
Wislicenus (W.), Zuckerarten 724. 777. 835.
Wislicenus (W.) und Koetzle (A.), Derivv. d. Diketohydrindens 182. — Einw. v. Propionsäureester a. Phtalsäureester 182.
Witte (F. C.), Tetrachlordiacetyl 497. — Siehe: Levy (S.).
Wohl (A.) u. Marckwald (W.), Kondensationsprodd. aus Amidoacetal 79.

Wohl u. van Nieſsen, Vorkommen der Raffinose in Fabriksprodd. u. Ursache ihres Auftretens 826. — Lösbare Bestandteile d. Rübenmarks 1003.
v. Wolff (E.), Aschenbestandteile der Rebe 144.
Wolff (H.), Abkömmlinge des Phenylallenylamidoxims 920.
Wolfien (R.), siehe: Willgerodt (C.).
Woll (F. W. A.), Zers. organ. Ammoniakverbb. in Silofuttermitteln 349.
Wollny (E.), Kohlensäuregehalt d. Bodenluft 346. — Nitrifikationsprozeſs in Rücksicht auf d. Bodenkultur 347.
Woodgate (J.), siehe: Kohn (Ch. A.).
Woodhead (G. S.), siehe: Irvine (R.).
Wortmann (J.), Best. d. Rohrzuckers neben erheblichen Mengen von Invertzucker u. Raffinose 711.
Woukoloff, Löslichkeit d. Kohlensäure in Chloroform 355.
Wrampelmeyer (E.), Existiert Avenin? 595. — Best. d. Leinkuchenfettes 719.
Wülfing, Doppelschiebervorrichtung am unteren Nikol 676.
Würstl (J.), siehe: Skraup (Z., H.).
Wurster (C.), Bildg. v. salpetriger Säure u. Salpeters. im Speichel 798. — Best. der Nitrite 814. — Naphtylamin als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd 814.
Wwedensky (W.), Einw. v. Jodäthyl u. Zink a. Paraldehyd 178.
Wyckoff-Cumins, siehe: Chittenden (R. H.).
Wynne (W. P.), siehe: Armstrong (H. E.).
Wyssokowitsch, Wirkung d. Ozons a. das Wachstum d. Bakterien 44.

Young (S.), Dampfspannungen d. Chinolins 176. 355. — Dampfspannungen und spez. Volume ähnlicher Verbb. v. Elementen nach deren Stellung im period. System 176. 355.

v. Zaleski (St. S.), Aluminiumkanüle 606.
Zande, siehe: Van der Zande.
Zanetti (C. U.), Einw. v. Jodäthyl und Jodpropyl auf d. Kaliumverb. d. Pyrrols 319. — Derivv. d. tertiären Pyrrole 586. 912. — Siehe: Ciamician (G.).
Zatti (C.), Nitroderivv. d. Indole 140. — Siehe: Ciamician (G.).
Zava (A.), Zucht v. Kälbern 432°.
Zeisel (S.), siehe: Herzig (J.).
Zelinsky (N.), Zwei isomere symmetrische Dimethylglutarss. 1016.
Zerner, siehe: Petschek.
Ziegler (A.), Wolframbest. in metallisch. Wolfram 514.
Ziegler (S.), Einfl. d. Bleiessigniederschlages auf d. Polarisation 201.
Zimmer & Co., Sulfonalhomologe 990.
Zimmerli (H.), Antiseptische Wirkung der isomeren salicylsauren Kresole 1030.
Zincke (Th.), Einw. von Chlor auf β-Naphtol 83.
Zincke (Th.) und Kegel (O.), Symmetrisches Tetrachloraceton 361. — Einw. v. Chlor auf Phloroglucin 363.
Zuco (F. M.), Höheres Homologe d. Cholesterins 145.
Zulkowski (K.), Zur Erhärtungstheorie d. natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes 421.
Zsigmondy (R.), Löslichkeit d. Sulfite im Glase 418.

II. Sachregister.

Aachener Sattel (Beissel, J.) 937.
Aalblut, giftige Wirkg. (Springfeld, A.; Mosso, U.) 605.
Abdampfapparate für ganz kleine Gefäfse (Hempel, W.) 1010.
Abdampfen mit selbstthätigem Nachflufs (Kleinstück, O.) 115.
Abdeckerei (Netolitzky, A.) 336.
Abfallstoffe, Desinfektion (Gerlóczy, S.) 338.
Abfallwässer, Reinigung in d. Etablissement W. Spindler zu Spindlersfeld (Göhring, C. F.) 299. — Die Cellulosefabrik in Rattinau (Fizia, B.) 95.
Abrus precatorius (Martin, S.) 855.
Absorptions-app. (Kühnlenz, F. A.) 838.
— spektrum, Änderung mit d. Zus. (Althausse, M. u. Krüss, G.) 732.
Abwässer (Renk) 95.
Acenaphten, Einw. v. Harnstoffchlorid (Harris jun., E. P.) 286. — Oxydationsprodd. (Evan, T. u. Cohen, J. B.) 415.
— carbons. (Harris jun., E. P.) 286.
Acenaphtylen-dibromid (Evan, T. u. Cohen, J. B.) 415.
— glykol (Evan, T. u. Cohen, J. B.) 415.
Acetalyl (Übers.) 65.
Acet-amido-benzylalkohol (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— — oxynaphtochinon (Kehrmann, F. u. Weichart, O.) 503; (Kehrmann, F.) 876.
— — toluyls. (v. Niementowski, S.) 332.
— anilid, Einw. v. $POCl_3$ u. Chlorsulfos. (Pictet, A.) 78. — Unterscheidung v. Phenacetin (Ritsert, E.) 707.
— anisid (Wender, V.) 127.
— cyanessig-säureäthylester (Haller, A. u. Held, A.) 27.
— — säuremethylester (Haller, A. u. Held, A.) 27.
— — äther, Einw. auf Glykose in Ggw. v. alkoholischem Ammoniak (Biginelli, P.) 123.
— essigester, Kondensation (Levy, S. u. Sidler, E.) 440. — Derivv. (Schönbrodt, R.) 652.
Acethydroxamss. (Hoffmann, C.) 1047.
Aceto-butylalkohol (Colman, H. G. u. Perkin, W. H.) 23. 285.
— naphtol (Erdmann, H.) 1025.
— nitril, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 135.
— nitrobenzoësäureanhydrid (Greene, W. H.) 871.
phenon-äthylenphenylhydrazon (Burchard, O.) 1047.
— — benzophenylhydrazin (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 918.
— propylalkohol (Colman, H. G. u. Perkin, W. H.) 23. 285; (Lipp, A.) 24.
— tetrahydrochinons. (Srpek, O.) 877.
Aceton-äthylenphenylhydrazon (Burchard, O.) 1047.
— äthylmerkaptol (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
— diessigs. (Volhard, 6.) 650.
— phenylhydrazon (Schmidt, F.) 411.
Acetonylaceton, Darst. aus d. Diacetbernsteinsäureester (Knorr, L.) 681.
Acetyl-aceton, Darst. (Claisen, L. u. Ehrhardt, E. F.) 28.
— äthylen-diphenyldiamin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 458.
— — phenylhydrazin (Burchard, O.) 1047.
— äthylpyrrol (Zanetti, C. U.) 319.
— amido-benzoës., Bromierung (Alt, H.) 496.
— — oxychinon (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— benzylidenphenylhydrazon (Schmidt, F.) 411.
— benzils. (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
— benzophenylhydrazin (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 918.
— benzoyl (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— benzyl-cyanid (Rossolymo, A.) 78.
— — idenimid (Pinner, A.) 287.
— bernsteins. (Pinner, A.) 975.
— — ester (Pinner, A.) 976.
— butyryl (Otto, R. u. v. Pechmann, H.) 755.

Acetyl-butyrylmethan (Claisen, L. und Ehrhardt, E. F.) 28.
— caprons. (Kipping, F. S. u. Perkin, W. H.) 25.
— capronyl (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— carbonylsalicylamid (Bogisch, A.) 498.
— carbopyrrols. (Anderlini, F.) 320.
— chinolinmethenylamidoxim (Biedermann, J.) 1048.
— chlorid, Darst. (Auger, V. u. Béhal, A.) 437.
— citronensäureanhydrid (Klingemann, F.) 75; (Tutton, A. E.) 647.
— crotonyl (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— diamidopyrimidin (Pinner, A.) 655.
— dianilidooiazthiol (Hector, D. S.) 79.
— diphenyl-äthylamin (Leuckart, R. und Janssen, H.) 366.
— — triazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— heptoylmethan (Claisen, L. u. Ehrhardt, E. F.) 28.
— isobutyryl (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— isovaleryl (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— kyanmethin (Pinner, A.) 655.
— malons. (Pinner, A.) 976.
— mesityloxyd (Claisen, L. u. Ehrhardt, E. F.) 28.
— methylmorphimethinisomethylat (v. Klobukow, N.) 91.
— milchs. (Siegfried, M.) 1015.
— naphtenylamidoxim (Richter, E.) 924.
— naphtylamidoessigs. (Forte, O.) 508.
— naphtylenamidoxim (Richter, E.) 924.
— naphtylhydrazin (Hillringhaus, A.) 918.
— phenyl-hydrazin (Schmidt, F.) 411. — Vergiftung (Filehne, W.) 605.
— — methyltriazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— — oxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — tetrazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— propionyl (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— propionyläthan (Claisen, L. u. Ehrhardt, E. F.) 28.
— — methan (Claisen, L. u. Ehrhardt, E. F.) 28.
— salicenylamidoxim (Spilker, A.) 1027. — — — äthyläther (Spilker, A.) 1027.
— salicenylazoximäthenyl (Spilker, A.) 1027.
— tetrahydro-äthylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Müller, R.) 87.
— — naphtobenzylamin (Bamberger, E. u. Helwig, H.) 691.
— — naphtylamin (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— trichlorphenomals. (Anschütz, R.) 1018.
— trimethylen (Lipp, A.) 24.
Acetyl-urethan, Einw. d. Phenylhydrazins (Andreocci, A.) 588.
Acetylen-derivv., Überführung in Äthylenderivv. (Aronstein, L. u. Hollemann, A. F.) 23.
— dicarbons., Überführung in Bernsteins. (Aronstein, L. u. Hollemann, A. F.) 23.
— quecksilberoxyd (Poleck, Th. u. Thümmel, K.) 1020.
Aci — (Übers.) 4.
Acipiperazine (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453.
Ackerboden, Beziehungen zum atmosphärischen Stickstoff (Schlösing, Th.) 505. — Zus. d. W. an d. Oberfläche (Sostegni, L.) 157.
Ackererde, Absorptionsvermögen (Müller, M.) 786. — Analyse (Internationaler Chemikerkongreſs) 937. — Best. d. CO_2 (Müller, J. A.) 947. — Bildg. von Ammoniak (Berthelot) 771. — Fixierung d. Stickstoffes (Berthelot) 563. 564; (Gautier, A.) 565; (Schlösing, Th.) 770.
Aconits. (Skinner, S. u. Ruhemann, S.) 26.
Adipins. (Wislicenus, J.) 666. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
Äpfel-säure, Einw. auf Ammoniummolybdat (Gernez, D.) 402.
— weine, Gärung (Kulisch, P.) 954.
Äthenyl-amidoxim (Hoffmann, C.) 1047; (Müller, H.) 920. 921.
— tricarbonsäureäther (Haller, A. u. Barthe, L.) 788.
Ätherbildung, Geschwindigkeit (Hecht, W. u. Conrad, M.) 175. — (Hecht, W., Conrad, M. u. Brückner, C.) 899.
Äth-oxalylacetylbenzamidin (Pinner, A.) 657.
— oxychinolin (Lippmann, E. u. Fleissner, F.) 877.
— — carbons. (Bischoff, C. A.) 90.
— oxyhydroxychinolin (Bischoff, C. A.) 90.
— oxyhydrochinolincarbonsäureäthylester (Bischoff, C. A.) 90.
— oxyl-äthylamin (Lossen, W.) 254.
— — äthylbenzamid (Lossen, W.) 254.
— — oxydinikotins. (Guthzeit, M. u. Dressel O.) 369.
— — pyridondicarbonesters. (Guthzeit, M. u. Dressel, O.) 369.
— — pyridondicarbons. (Guthzeit, M. u. Dressel, O.) 369.
— — pyrondicarbonsäurester (Guthzeit, M. u. Dressel, O.) 368.
— oxy-methylanilin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453.
— — phenylglycin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453.
— — phenylimidodiessigsäuremonäthoxyanilid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453.
Äthyl-acetanilid, Einw. v. Chlorzink (Pictet, A. u. Bunzl, R.) 446.

Äthyl-äther, Gehalt an Vinylalkohol (Poleck, Th. u. Thümmel, K.) 1020.
— bernsteins. (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— benzhydroxams. (Lossen, W.) 254.
— benzol, isomere Derivv. (Sempotowski, L.) 973.
— — sulfos. (Sempotowski, L.) 973.
— biguamid, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 322.
— bromid (Scholvien, C.) 990.
— butylcarbonyl (Hanriot, M. u. Bouveault, L.) 29. 121.
— carbonylsalicylamid (Bogisch, A.) 498.
— chlorid, Darst. (Malbot, H.) 439.
— cyanid, Einw. v. Natrium (Hanriot, M. u. Bouveault, L.) 28. — Polymerisation (Hanriot, M. u. Bouveault, L.) 120.
— diacetyl-capronsäureäther (Kipping, F. S. u. Perkin, W. H.) 25.
— — pyrrol (Zanetti, C. U.) 586.
— dimethyl-oxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — succinat, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 550.
— heptyl, bernsteins. (Wiens, A.) 910. — oxalsaures (Wiens, A.) 910.
— hydrastin (Kerstein, W.) 92.
— isopropylcarbonyl (Hanriot, M. u. Bouveault, L.) 29. 121.
— malons., Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— methyl, bernsteins. (Wiens, A.) 910. — oxalsaures (Wiens, A.) 910.
— — oxypyrimidin (Pinner, A.) 656.
— — pyrimidin (Pinner, A.) 656.
— naphtalin, Einw. v. Harnstoffchlorid (Harris jun., E. P.) 286; (Bamberger, E. u. Helbig, A.) 87.
— naphtylhydrazin (Hauff, F.) 598.
— phenolsulfos. (Sempotowski, L.) 973.
— phenyl-diketon (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— — hydrazin (Philips, B.) 410.
— piperidylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 925.
— propylketon, Einw. v. Äthyljodid u. Zink (Sokoloff, E.) 27; v. Methyljodid u. Zink (Sokoloff, E.) 27.
— pyrrol (Zanetti, C. U.) 319.
— salicylamid (Bogisch, A.) 498.
— vinyl (Freund) 985.
Äthylen, Erstarrungstemperatur (Olszewski, K.) 14.
— alkohol, Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787.
— basen (Gabriel, S.) 685.
— diäthylsulfon, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— diamin, Einw. a. Diketone (Combes, A.) 133.
— glykol, Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
— milchs. (Siegfried, M.) 1015.
— phenyldiamin (Gabriel, S.) 685.
Äthylen-phenylhydrazin (Burchard, O.), 1046. (Michaelis, A.) 1046.
— phenylhydrazinbernsteins. (Burchard, O.) 1047.
— tetraphenyldisulfosemicarbazid (Burchard, O.) 1047.
— triphenylmonosulfosemicarbazid (Burchard, O.) 1047.
Äthyliden-äthylenphenylhydrazon (Burchard, O.) 1047.
— benzenylamidoxim (Tiemann, F.) 921.
— diäthylsulfon, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— dimethylsulfon, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— homobenzenylamidoxim (Schubert, L. H.) 923.
— naphtenylamidoxim (Richter, E.) 924.
— nitrobenzenylamidoxim (Weise, J.) 922.
Ätznatron, maßanalytische Best. v. Na_2CO_3 neben Natriumhydrat (Göbel, H.) 194.
Affinität (van't Hoff, J. H.) 278.
Affinitäts-größen organischer Säuren (Ostwald, W.) 14.
— koeffizienten, Best. (Hecht, W. u. Conrad M.) 175; (Hecht, W., Conrad, M. u. Brückner, C.) 899.
Agarplattenkulturen (Günther, C.) 44.
Agrostemma Githago, Giftigkeit d. Samen (Lehmann, K. B. u. Mori, R.) 338.
Aïpi (Wiley, H. W.) 476.
Akkumulatoren (Frankland, E.) 730.
Akrosamin (Übers.) 778.
Akrosazon (Übers.) 778. 782.
Akrose (Übers.) 66. 545. 778.
Akroson (Übers.) 778.
Akrylsäureäthyläther, Überführung in Alanin (Wender, V.) 490.
Akrylsäuren, substituierte (Mabery, Ch. F. u. Smith, A. W.) 909.
Alabandin, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Alanin, Bildg. aus Akrylsäureäthyläther (Wender, V.) 490.
Albit (Goldschmidt, V.) 662. — Konst. (Becker, G. F.) 554. — v. Morro Velko (Peter August v. Sachsen-Coburg-Gotha) 164.
Albumin, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23. — Einw. v. heißem W. (Gabriel, S.) 988. — Nachw. u. Best., Fehlerquelle (Patein, C.) 714. — Nährwert (Gabriel, S.) 1062.
Albuminoidammoniak, Best. (Warder, R. B.) 858.
Ald— (Übers.) 4.
Aldazine (Curtius, Th.) 686.
Aldehyde, Darst. aus Säuren (Fischer, E.) 672.
Aldehydgalaktons. (Kiliani, H.) 178. — (Übers.) 730.
Aldin (Übers.) 5.
Aldol (Magnanini, G.) 585. — Einw. v. Phenylhydrazin (Magnanini, G.) 318. —

Einw. v. salzsaurem Hydroxylamin (Magnanini, G.) 318.
Aleuronkörner (Lüdtke, F.) 692.
Alicyclische Verbb. (Übers.) 3.
Alizarinblau, blaue bis grüne Schwefelsäurederivv. (Badische Anilin- und Sodafabrik) 480*.
Alkaliturmalin (Goldschmidt, V.) 662.
Alkaloid, neues (Tsawoo-White, J.) 691.
Alkaloide d. Brechnüsse (Beckurts, H.) 541. — Best. in chlorophyllhaltigen Extrakten (Beckurts, H.; Salzer; Dieterich; Hirsch) 542; in pharmazeutischen Extrakten (Schneider, A.) 997. — Darst. aus d. Estern d. Ecgonins (Boehringer, C. F. & Söhne) 720*. — d. Leberthrans (Gautier, A. u. Mourgues, L.) 767. — Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767. — mydriatisch wirkende (Schmidt, E.) 579. — Nachw. in Vergiftungsfällen (Jeserich) 617.
Alkin (Ladenburg, A.) 987.
Alkohol, Reinigung durch Kohlenwasserstoffe (Squire, W. S.) 423. — Rektifikation (Sorel, E.) 108. 271. — Wrkg. bei Herbivoren (Weiske, H. u Flechsig, E.) 984. — s. Spiritus.
Alkohole, Benzoylverbb. (Skraup, J. H.) 443. — mehratomige, Einw. von Borax. (Lambert, A.) 25. — Nachw. der Verunreinigung durch Kaliumpermanganat. (Cazeneuve, P.) 212.
Alkoholpolarisation 391.
Alkyl-diazoamidoverbb., gemischte, Synthese (Meldola, R.) 654.
— oxalsäuren (Anschütz, R.) 1018.
— pyrrole (Zanetti, C. U.) 912.
Alloisomerie (Übers.) 2. — in d. Zimmtsäurereihe (Michael, A. u. Pendleton, H.) 365.
Allophansäure, Derivv. (Traube, W.) 322.
Allophanylglykolsäure (Traube, W.) 322.
— milchsäure (Traube, W.) 322.
— weinsäurediäthyläther (Traube, W.) 322.
Alloxan (Pellizari, G.) 329. 594.
Allyl-benzol, Derivv., Einw. d. Phenole u. Salze der aromatischen Amine (Ihl, A.) 267.
— bromid (Palmer, Ch.) 179.
— chlorid, Darst. (Malbot, H.) 439.
— cyanid, Konst. (Palmer, Ch.) 179.
— phenyl-hydrazin (Michaelis, A. u. Claessen, C.) 757.
— — sulfosemicarbazid (Michaelis, A. u. Claessen, C.) 757.
— — tetrazon (Michaelis, A. u. Claessen, C.) 757.
— tolylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 925.
Aluminium (Roscoe, H.) 269. Darst. (Netto, C.) 824; (Dagger, J. H. J.) 949; aus Kryolith (Bedson, P. Ph.) 1001.
— analgam, Darst. u. Anw. in d. Thermochemie (Baille, J. B. u. Féry, C.) 241.
Aluminium-chlorid, Darst. (Mabery, Ch. F.) 906; (Warren, H. N.) 843. — Doppelsalze (Radziszewski) 1043. — Formel (Übers.) 273. — Molekulargröfse (Nilson, L. F. u. Pettersson, O.) 641.
— frage (Flechner, R.) 864*.
— kanüle, Unzweckmäfsigkeit (v. Zaleski, S. S.) 606.
— kupfergoldlegierung (Lazard, P. u. Daniel, L. E.) 831*.
— niederschlag, galvanischer (Falk, R.) 831*.
— sulfat, Analyse (Beilstein, F. u. Grosset, Th.) 60.
Amarin, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23. — Reduktion (Grossmann, G.) 757.
Ameisen-säurenitril, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 135.
— spiritus (Beckurts, H.) 541.
Amidartige Substanzen, Einfl. d. Nahrung auf d. Ausscheidung ders. (Schultze, E.) 374.
Amidine (Pinner, A.) 655. — Entstehung (Kuhlwein, A.) 917.
Amido-acetal, Kondensationsprodd. (Wohl, A. u. Marckwald, W.) 79.
— äthylinden (v. Miller, W. u. Rhode, G.) 658.
— benzenylamidoxim (Weise, J.) 922.
— benzothianilid (Kuhlwein, A.) 917.
— benzyl-alkohol, Derivv. (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 496.
— — amin (Salkowski, H.) 753.
— bromthymoläthyläther (Massara, G. u. Vighi, E.) 323.
— diäthylanilinmerkaptan (Bernthsen, A.) 76.
— dicyansäure, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
— dimethylanilinthiosulfos. (Bernthsen, A.) 75.
— isopropylinden (v. Miller, W. u. Rothe, G.) 658.
— myristinsäure (Hell, C. u. Twerdomedoff, S.) 440.
— naphtol, Darst. (Gesellschaft f. Chem. Industrie) 832*.
— oxynaphtochinon (Kehrmann, F.) 876.
— phenol, Oxydation (v. Bandrowski, E.) 77.
— thiokresol (Pfitzinger, W. u. Gattermann, L.) 74.
— tetraoxybenzolchlorhydrat (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— tolunitril (v. Niementowski, S.) 332.
— toluylamid (v. Niementowski, S.) 332
— toluylenditolylamidin (Kuhlwein, A.) 917.
— valeriansäure (Tafel, J.) 442.
Amidoxime (Übers.) 6; (Bladin, J. A.) 447. (Tiemann, F.) 919. 1047; (Müller, H.) 920.
Amindämpfe, Dissociation (Burch, G. J. u. Marsh, J. E.) 900.

Amine, aromatische, Einw. a. Acetylcitronensäureanhydrid (Klingemann, F.) 75. — Einw. von nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 873. — spez. Rotation (Perkin, W. H.) 12.
Ammoniak, Best. durch Destillation (Stein, W. M. u. Schwarz, P. W.) 702. — Bildg. in der Ackererde (Berthelot) 771. — Erzeugung aus Melasserückständen (Uhl, C. & Co.) 224*. — fäulniswidrige Eigenschaften (Gottbrecht) 845. — Gewinnung (Mond. L.) 821. — Nitrifikation (Schlösing, Th.) 771. — Rolle bei der Ernährung höherer Gewächse (Müntz, A.) 1052. — schwefelsaures, Wert f. d. Ackerbau (Warington, R.) 345.
— normallaugen, Verwendung (Rempel, R.) 377.
— soda 224*.
— sodaprozefs (Schreib, H.) 822.
Ammonium-jodid, zersetztes, Entfärbung (Falk, J.) 1032.
— malonate, termische Unterss. (Massol) 16.
— sulfat, Wert für d. Ackerbau (Warington, R.) 345.
— vanadinsesquifluorid (Petersen, E.) 402.
— verbb. (Übers.) 5.
— verbb. — organische, Zers. in Silofuttermitteln (Woll, F. W. A.) 349.
Amphibol v. Roda (Cathrein, A.) 262.
Amphibolit, Stubeier (Cathrein, A.) 485.
Amylalkohol, Vorkommen v. Pyridin (v. Asboth, A.) 423.
— benzyl-benzylcyanid (Rossolymo, A.) 78.
— — cyanid (Rossolymo, A.) 78.
— chlorid, Darst. (Malbot, H.) 26.
— eugenol, Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen (Costa, T.) 784.
— glycid, Siedep. (Bigot) 119.
— jodid, Darst. u. Reinigung (Malbot, H.) 27.
— naphtol, Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen (Costa, T.) 784.
— thymol, Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen (Costa, T.) 784.
— odextrin (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 124. 285.
Analcim (Reiser, K. A.) 1068. — künstl. Darst. (Übers.) 835.
Analyse, forensisch-chemische (Klein, J.) 1072.
Analysenberechnung, Tabellen (Bensemann, R.) 224*.
Andalusit-glimmerschiefer (Klemm, G.) 1064.
— gneise (Klemm, G.) 1064.
Andesin, Umwandlung in Analcim (Übers.) 835.
Andesit vom Hoyazo (Osann, A.) 482.
Anethol, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23. — Einw. v. Phenolen (Ihl, A.) 267.
Anhydrit, bemerkenswertes Vorkommen (König, G. A.) 888. — künstliche Darst. (Übers.) 834.
Anhydro-diacetylacetamidin (Pinner, A.) 655.
— ecgonin (Übers.) 66. (Einhorn, A.) 188. — Überführung in Pyridin (Einhorn, A.) 89.
— glykodiamidobenzol (Übers.) 548. 727.
Anilido-äthylphtalimid (Gabriel, S.) 685.
— bernsteins., Derivv. (Kusserow, R.) 255.
— bernsteinsäureäthyläther (Kusserow, R.) 255.
— buttersäure (Nastvogel, O.) 454.
— buttersäurecster (Nastvogel, O.) 454.
— maleïnimid (Ciamician, G. u. Silber, P.) 493.
— myristinsäure (Hell, C. u. Twerdomedoff, S.) 440.
— propionsäure-anilid (Nastvogel, O.) 454.
— — ester (Nastvogel, O.) 454.
— succin-amins. (Kusserow, R.) 255.
— — anil (Kusserow, R.) 255.
— — anilamid (Kusserow, R.) 255.
— — dianilid (Kusserow, R.) 255.
— — imid (Kusserow, R.) 255.
Anilin, Chlorierung u. Bromierung (Hafner, R.) 915. — Einw. auf Citracons. u. auf Itacons. (Anschütz, R., u. Reuter, F.) 1016 — Färbung im Licht (Werner, P.) 755.
Anissäureverbb., Schmelzpunkt (Perkin, W. H.) 407.
Anisamin (Salkowski, H.) 753.
Anisenylamidoxim (Miller, J. A.) 1048.
Anisidin (Wender, V.) 127.
Anisidyl (Übers.) 65.
Anisol (Wender, V.) 127. — Verh. gg. Propionylchlorid (Gattermann, L.) 72.
Anisole, gechlorte (Hugounenq, L.) 790.
Ankalaki (Heckel, E., u. Schlagdenhauffen, F.) 557.
Annidalin (Farbenfabriken, vorm. Beyer & Co.) 749.
Anorthit (Goldschmidt, V.) 662.
Anstrichmasse (Wendling, F.) 864*.
Antetrazin (Pinner, A.) 975.
Anthochroit (Igelström, L. J.) 891.
Anthracen, Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C., u. Langbein, H.) 356.
Anthracitöfen, Schädlichkeit 882.
Anthracnose d. Weinstocks (Joulie, H.) 776.
Antiarin (Bettink, H. W.) 141.
Antiaris toxicaria, Bestandtle. d. Saftes (Rettink, H. W.) 141.
Antidimethylbernsteins. (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
Antimon, Best. d. Elektrolyse (Kohn, Ch. A., u. Woodgate, J.) 54. — DD. (Übers.) 273. — Elektrolytische Best. (Lecrenier, A.) 810. — Nachw. (Klein, J.) 675. 1072. — Trennung v. Kupfer (Finkener) 380. — Quantitative Trennung v. Arsen (Köhler, O.) 59.

Antimon-pentachlorid, Dampfdichte (Anschütz, R., u. Evans, N. P.) 638.
— wasserstoff, Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 734.
Antipyrin (Pellizari, G.) 330. — Einw. v. Jod (Manseau) 561. — Einfl. auf d. Löslichkeit d. Chinins 561. — Nachw. (Stark, A. C.) 200. — als Reagens für Eisen (Biel) 581.
— tartronyl-harnstoff (Pellizari, G.) 330.
— — imid (Pellizari, G.) 330.
— vergiftung (Tuczek, F.) 150.
Antiseptische Wrkg. flüchtiger Stoffe bei höherer Temperatur (Marpmann, G.) 599.
Antiweins. (Bischoff, C. A., u. Walden, P.) 438.
Apatit (Cathrein, A.) 262; (König, G. A.) 889.
Apatitkrystalle v. Pedreira do Saudade (Peter August von Sachsen-Coburg) 1068.
Apiol (Ciamician, G., u. Silber, P.) 72. 589. 913. — Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E., u. Nasini, R.) 22.
— säure (Ciamician, G. u. Silber, P.) 590.
Apionkryls. (Ciamician, G. u. Silber, P.) 590.
— crotonssäure (Ciamician, G. u. Silber, P.) 590.
— metakryls. (Ciamician G., u. Silber P.) 590.
Apionol (Ciamician G., u. Silber, P.) 590.
Apophyllen (Roser, M.) 572.
Apophyllit v. Montecchio Maggiore, Krystallform (Negri, G. B.) 933.
Apparat zur Best. d. Schmelzpunktes (Damien, B. C.) 171. — zur Destillation im Vakuum (Lewkowitsch, J.) 8. 306. — zur Kohlensäurebest. (Sack, E.) 7. — für kryoskopische Unterss. (v. Klobukow, N.) 621. — zur Prüfung v. Spiritus Aetheris nitrosi (Slinn, A. E., u. Stubbins, H.) 815. — zur Sauerstoffentwickelung (Göhring, C. F.) 114. — zum selbstthätigen Nachfliefsen abzudampfender Fll. (Kleinstück, O.) 115. — für elektrochemische Unterss. (v. Klobukow, N.) 623. — zur Unters. d. Fette, Öle u. Wachsarten (Schädler) 861.
Aqua Felice (Freda, P.) 774.
— Marcia (Freda, P.) 774.
Aquavite, künstliches Altern (Rossati) 422.
Arabin-diamido-benzoës. (Übers.) 780.
— — benzol (Übers.) 780.
— — toluol (Übers.) 780.
— osazon (Übers.) 780.
Arabinose (Übers.) 545. 780. — Birotation (Bauer, R. W.) 710. — Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
— carbonsäure (Übers.) 780. — Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 672. 680.
— — phenylhydrazid (Fischer, E., u. Passmore, F.) 1045.
Arabinoson (Übers.) 780.
Arabit (Übers.) 780. — Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
Arabonsäure (Wheeler, H. J., u. Tollens, B.) 789. — (Übers.) 780. — Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 672.
Arachinsäure (Hazura, K., u. Grüssner, A.) 317.
Aräometer, neues (Láska, W.) 7.
Arekain (Übers.) 66.
Arekolin (Übers.) 66.
Arginin (Übers.) 66.
Aroma v. Blumen, Früchten etc., Extraktion (Nellensteyn, G. D.) 831*.
Aromatische Verbb., Begriffsbest. (Übers.) 3. — Bildungswärme (Petit, P.) 734.
Arsen, Best. (Polenske, E.) 58; im Eisen (v. Reis, M. A.) 379; durch Elektrolyse (Kohn, Ch. A., u. Woodgate, J.) 55. — DD. (Übers.) 273. — Forensischer Nachw. (Hills, B.) 1060. — Nachw. (Flückiger, F. A.) 377; (Klein, J.) 1072; mit Hülfe d. Marsh'schen Apparates (Klein, J.) 674; kleinster Mengen (Ritsert, E.); in Tapeten u. Gespinnsten (Jorban, N.) 266. — Quantitative Trennung v. Antimon (Koehler, O.) 59.
— nickel (König, G. A.) 889.
— vergiftung (Hills, B.) 1060.
Arseniate d. Alkalien, Einw. auf die alkalischen Erden (Lefèvre) 20.
Artarin (Giacosa, P., u. Loave, M.) 142.
Artar Root (Giacosa, P., u. Loave M.) 141.
Arzneimittel, Verfälschung in Frankreich (Lajoux, H.) 155.
Asche, Best. (Kassner, G.) 63; (v. Grobert, J.) 994.
Asiminin (Übers.) 66.
Assimilationsenergie d. Pflanzen (Detlefsen, E.) 851.
Asymmetrie, relative (Übers.) 3.
Atacamit (Brun E.) 316. — in Chile (Darapsky, L.) 891.
Atmidalbumin (Neumeister, R.) 188.
Atmidalbumose (Neumeister, R.) 189.
Atmosphäre, Vork. v. Natriumsulfat (Parmentier, F.) 17.
Atmung d. Menschen, Einfl. d. Abkühlung (Löwy, A.) 880.
Atom-bindung, Best. durch Raoult'sche Methode (Anschütz, R.) 902.
— gewichte, Basis (Brauner, B., Meyer, L., u. Seubert, K.) 276. — Einheit (Ostwald, W.) 13. 356. — d. Elemente (Delauney) 897. — Klassifikation in zwei aufsteigenden Reihen (Livermoore, W. R.) 897.
— lagerung, räumliche (Wislicenus, J.) 666.
— vertretung (Goldschmidt, V.) 660.
— volume (Lossen, W.) 667.
Atropine, optisch-aktive (Ladenburg, A.) 659.
Atropinsulfat, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
Augit (König, G. A.) 888.

Ausdehnung d. W. u. anderer Fll. (Pickering, S. U.) 11.
Auslaugungsapp. (Ungerer, A.) 113.
Autoxydation (Traube, M.) 234. 236.
Avenin (Wrampelmeyer, E.) 595.
Axenwinkelapp. (Halle) 676.
Axinit im Harze (Lüdecke, O.) 262.
Az- (Übers.) 4.
Azelaïnsäure (Hazura, K.) 25. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
Azin (Übers.) 4.
Azine (Übers.) 5.
Azo-benzenylhyperoxyd (Beckmann, E.), 499.
— benzol-acetessigester (Leuckart, R. u. Holtzapfel, W.) 181.
— — acetessigsäureamid (Leuckart, R. u. Holtzapfel, W.) 181.
— — cyanacetophenon (Haller, A.) 81.
— — methylcyanacetphenon (Haller, A.) 81.
— farbstoffe, blaue, Darst. aus Diamidostilben (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 224*. — braune, direkt färbende, aus Bismarckbraun (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 350*. — Darst. (Reverdin, F. u. de la Harpe, Ch.) 832*. — gelbe u. orangegelbe, Darst. (Gesellschaft für Chemische Industrie) 864*. — aus d. β-Naphtylamin-δ-monosulfos., Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 832*. — orangefarbene (Öhler, K.) 430*. — rote, Darst. aus Diamidostilben (Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation) 224*.
Azol (Uebers.) 4.
— naphtol-derivv., Nitrierung (Meldola, R. u. Morgan, G. T.) 654.
— — verbb., Alkylderivv. (Meldola, R. u. Morgan, G. T.) 658.
— naphtole (Meldola, R. u. Morgan, G. T.) 653.
— naphtylamin, benzolsulfosaures (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 793.
— phenin (Bandrowski, E.) 985.
— phenylene (Bandrowski, E.) 985.
— toluole (Janovsky, J. V.) 875.
Azoxime (Übers.) 4. 6; (Bladin, J. A.) 447; (Tiemann, F.) 919. 1047.
Azoxole (Übers.) 4.
Azoxyacetamidotoluol (Bankiewicz, Z.) 255.
— tolunitril (v. Niementowski, S.) 332.
— toluole (Janowsky, J. V.) 34. 875.
Azthine (Übers. 4).
Azthiole (Übers.) 4.

Bacillen, Reduktionsvermögen (de Blasi, L., u. Travoli, G. R.) 599. — d. Cholera (Cunningham, D.) 846. — d. Typhus (Karlinski, J.) 846.
Bacillus Anthracis, Veränderlichkeit (Chauveau, A.) 1029.
— fluorescens putidus (Schrank, J.) 463.
— Gallinarum (Klein, E.) 47.
— liquefaciens magnus (Nencki, M.) 847.
— maïdis (Paltauf u. Heider) 600.
Bacterium panificans (Peters, W. L.) 847.
— radicicola (Übers.) 228.
Bakterien (Lübbert, A.) 44. 260. 458; (Brieger, L.) 722. — Absterbebedingungen (Lübbert, A.) 458. — im Duodenum d. Menschen (Gessner, C.) 45. — d. Cholera, Reduktion v. Nitraten (Petri, R. J.) 45. — in d. Fäces (Booker, W.) 846. — in d. Kuhmilch (Cropf) 583. — parasitäre, der Cerealien (Lehmann, K. B.) 846. — Pasteurisieren (van Geuns, J.) 846. — pathogene, im destillierten W. (Braem, C.) 458; im Trinkwasser (Karlinski, J.) 92; u. saprogene (Chauveau, A.) 1029. — im Sauerteig (Peters, W. L.) 847. — Pleomorphismus (Metschnikoff, E.) 46. — Wrkg. d. Ozons a. d. Wachstum (Wyssokowitsch) 44.
Bakterienart, neue chromogene (Dowdeswell, G. F.) 463.
Bakteriologische Technik (Günther, C.) 44.
Bakterium phosphorescens Fischer (Lehmann, K. B.) 463.
— rosaceum metalloides (Dowdeswell, G. F.) 463.
Balance-Zentrifuge (Schrodt, M.) 609.
Balcam 1033.
Barium, Best. kleiner Mengen in Nahrungsmitteln (de Koninck, L.) 811.
— bromid, Krystallform (Mügge, O.) 161.
— hyposulfit, Krystallform (Bäckström, H.) 640.
— kobaltite (Rousseau, G.) 313.
— malonate (Massol) 316.
— oxalmolybdat (Péchard, E.) 71.
— platinat (Rousseau, G.) 400.
— saccharat, Zerlegung mittels Kohlens. (Dschenfzig, Th.) 829.
— sulfat, Niederschläge aus Grubenwässern (Clowes, F.) 568. — Reduktion beim Glühen mit d. Filter (Marsh, Ch. W.) 60.
Baryt v. Valsugama (Cathrein, A.) 162.
— raffinosat (Beythien, K. u. Tollens, B.) 971.
Basen, aromatische, Einw. v. Chlordinitrophenol (Smith, E. F.) 408. — organische, Affinitätsbest. (Walker, J.) 865. (Lellmann, E.) 866.
Baumwolle, Färbung durch CNSH (Parenti, C.) 197. — gefärbte, Vergiftungen (Weyl, Th.) 149.
Baumwollenfarbstoffe, substantive (Nölting, E.) 287. — gelb- bis rotbraune, durch Kombination v. Bismarckbraun mit Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 223*.
Baumwollsamenöl, Best. im Schweine-

schmalz (Bockairy) 820. — Entdeckung in Fetten u. im Olivenöl (Leone, T.) 515. — Erkennung im Olivenöl (Bechi, E.) 392. — Nachw. im Olivenöl (Deiss) 719. — spez. Gew. (Crampton, C. A.) 120.
Baumwollsamenstearin, spez. Gew. (Crampton, C. A.) 120.
Bayöl (Mittmann, O.) 289.
Beachvat (Chatard, Th. M.) 477).
Beerenweine, mangelhafte Gärung (Nessler, J.) 774.
Beizen mit Chromsalzen (Saget, G.) 425.
Benz-äthylamid (Müller, H.) 920.
— aldehyd (Pinner, A.) 287. — Einw. d. Acetessigesters in Ggw. einiger zusammengesetzter Ammoniake (Biginelli, P.) 140; v. Phosphoniumjodid (Litthauer, S.) 682. — Kondensationsprodd. mit Phenol u. Thymol (Russanow, A.) 750.
— aldoxim, Bildungsweise (Lachowicz, B.) 1048.
— aldoxime, Isomerie (Beckmann, E.) 325. 499.
— amid, Auftreten im Harn (Cohn, R.) 1056.
— amidin (Pinner, A.) 656. 976.
— — thioharnstoff (Pinner, A.) 656.
— hydroxams. (Lossen, W.) 254.
— lävoxim (Erdmann, H.) 1026.
Benzal-lävulinsäure (Erdmann, H.) 570; — Abkömmlinge u. Umwandlungen (Erdmann, H.) 1025.
— imid (Pinner, A.) 287.
Benzenyl-äthoximchlorid (Lossen, W.) 254.
— amidothiokresol (Pfitzinger, W. u. Gattermann, L.) 74.
— amidoxim (Lossen, W.) 254. — Einw. v. Acetaldehyd u. Acetessigester (Tiemann, F.) 921.
— anilidoxim (Müller, H.) 920.
— azoximacetäthenyl (Tiemann, F.) 921.
— diureïd (Pinner, A.) 656.
— phenylimidoximcarbonyl (Müller, H.) 920.
— toluidoxim (Müller, H.) 920.
— toluidoximkohlensäureester (Müller, H.) 921.
— toluylimidoximcarbonyl (Müller, H.) 921.
Benzidin (Griess, P. u. Duisberg, C.) 927. — Einw. v. nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 874.
— sulfonsulfos. (Griess, P. u. Duisberg, C.) 927.
Benzil, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
— carbonsäure (Bucher, E.) 1049.
— dioxim (Günther, E.) 139; (Auwers, K. u. Meyer, V.) 688.
— dioxime, Isomerie (Übers.) 276.
— methylphenylosazon (Kohlrausch, K.) 592.
— monoxim (Günther, E.) 139.
— — benzyläther (Auwers, K. u. Dittrich, M.) 689.
Benzil-säure, Derivv. (Klinger, H. u. Standke, O.) 79; (Bickel, H.) 255.
— — äthylester (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
— — amid (Klinger, H. u. Standke, O.) 80.
— — benzylester (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
Benzilid (Klinger, H. u. Sandke, O.) 80.
Benzo-chinon, Reaktion mit Cyankalium (Sworn, S. A.) 913.
— nitril, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 136.
— phenyl-acetonhydrazin (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 918.
— — benzaldehydhydrazin (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 918.
— — dihydroacimiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— — dihydrothiomiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— — hydrazin (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 917.
— — — pyruvinsäure (Ruhemann, S. und Blackman, F. F.) 918.
— — phenylsulfosemicarbazid (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 918.
— — semicarbazid (Ruhemann, S. und Blackman, F. F.) 918.
Benzoësäure, Bereitung aus Harz (Starting, A.) 98. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551. — halogensubstituierte (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— acetopropylester (Lipp, A.) 24.
— benzimid, Best d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23.
— sulfinid, Wirkg. verd. Säuren (Remsen, I. u. Barton, W. M.) 874.
Benzoïn, Best. des Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
Benzoindol (Ruhemann, S. und Blackman, F. F.) 918.
— carboxyls. (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 918.
Benzol, Derivate aus Pentamethylen (Hantzsch, A.) 574. — Gefrierpunktserniedrigung durch Alkohole (Paternò, E.) 286. — Halogensubstitutionsprodukte (Seubert, K.) 912. — Konst. (Baeyer, A.) 31; (Claus, A.) 362. — Trisubstitutionsderivv. (Wender, V.) 130. — Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. und Langbein, H.) 356. — Vergiftung (Filippi, A.) 605.
— azonaphtol, Benzoylderivv. (Meldola, R. u. Morgan, G. T.) 654.
— — äthyläther (Meldola, R. u. Morgan, G. T.) 654.
— azoresorcinäther, Umwandlung in Oxyhydrochinonderivv. (Bechhold, J.) 750.
— derivv., Oxydation d. Ferricyankalium (Noyes, W. A. u. Wiley, W. B.) 134.

Benzol-hexachloride, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
Benzoyl-acetonmethylphenylhydrazon (Kohlrausch, K.) 592.
— allylphenylhydrazin (Michaelis, A. und Claessen, C.) 757.
— capronsäure (Kipping, F. S. u. Perkin, W. H.) 26.
— carvoxim (Wallach, O. u. Conrady, E.) 186.
— diphenyl-äthylamin (Leuckart, R. und Janssen, H.) 366.
— — triazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— ecgoninmethylester (Thomas, H.) 334.
— formaldehyd (Müller, H. und v. Pechmann, H.) 914.
— naphtylenamidoxim (Richter, E.) 924.
— naphtylhydrazin (Hauff, F.) 593.
— phenyl-hydrazin (Schmidt, F.) 412.
— — methyltriazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— — tetrazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— phenylendiphenylmethan (Hanriot und Saint-Pierre, O.) 36.
— pyrrolin (Anderlini, F.) 586.
— salicenyl-amidoxim (Spilker, A.) 1027.
— — azoximbenzenyl (Spilker, A.) 1027.
— tannin (Böttinger, C.) 1045.
— trioxybenzamidopyrrolin (Rügheimer, L.) 756.
— verbb. (Hinsberg, O. u. v. Udránszky, L.) 1026.
Benzyl-äthylbernsteinsäureester (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
— ammoniumsuccinate (Werner, E. A.) 913.
— angelicalacton (Erdmann, H.) 1027.
— benzyl-amin (Leukart, R. u. Janssen, H.) 366.
— — harnstoff (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366.
— butenyltricarbonsäureester (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
— carbonylsalicylamid (Bogisch, A.) 498.
— cyanid, Substituierbarkeit d. Methylenwasserstoffatome (Rossolymo, A.) 78. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 136.
— dimethyloxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— lävulinsäure (Erdmann, H.) 570. 1026.
— methyl-acetyloxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — benzyloxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— oxy-pyrimidincarbons. (Pinner, A.) 657.
— — terephtals. (Baeyer, A. und Tutein, F.) 744.
— — valeriansäure (Erdmann, H.) 1026.
— phenyl-hydrazin (Philips, B.) 411.
— — oxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— phosphin-oxyd (Litthauer, S.) 682.
— — säure (Litthauer, S.) 682.
— pyrrolin (Anderlini, F.) 586.
— salicylamid (Bogisch, A.) 498.
— tolylketon (Bucher, E.) 1049.
Benzylvalerolakton (Erdmann, H.) 1026.
Benzylenindol (Hausmann, J.) 680.
Benzyliden-äthylenphenylhydrazon (Burchard, O.) 1047.
— äthylphenylhydrazin (Philips, B.) 410.
— allylphenylhydrazon (Michaelis, A. und Claessen, C.) 757.
— imid (Pinner, A.) 287.
Berberin, Darst. (Schmidt, E.) 578. — methyliertes (Schmidt, E.) 579.
— chloroform, Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
Berberisalkaloide (Schmidt, E.) 578.
Bergkrystall, elektrolytische Leitung (Warburg) 577.
Berliner-blau, Best. in alten Gasreinigungsmassen (Schmitt, R.) 998.
— grün, Unters. (Chenevier, A.) 60.
Bernstein (Kunz, G. F.) 479.
— säure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— — nitril, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 136.
— säuren, disubstituierte (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438. — monosubstituierte (Anschütz, R. u. Bennert, C.) 1018.
Betaïn aus den Samen von Vicia sativa (Schulze, E.) 466.
Bethabarraholz (Greene, W. H. u. Hooker, S. C.) 187.
Betol, Einw. v. Campher (Bruelle) 81.
Bibutyl (Übers.) 65.
Bidesyl (Übers.) 65. 66.
Bienen, Futtersaft (v. Planta, A.) 294.
— wachs, Nachw. v. Ceresin, Ozokerit u. Paraffin (Hager, H.) 815.
Bier, Best. d. Glycerins (v. Toerring, H. Graf) 384. — Fäulnis (Übers.) 225. — Gehalt an SO_2 (Pfeifer, F.) 954.
— hefe, Stoffwechsel (v. Udránszky, L.) 259. — s. Hefe.
Biguamid, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
Bilirubin (Nencki, M. und Rotschy, A.) 797.
Bindegewebe, Chemie u. Histologie (Ewald, A.) 798.
Biotit, künstliche Darst. (Übers.) 835.
Bipyridyl (Übers.) 65.
Bismarckbraun (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 350*.
Bis-Verbb. (Übers.) 65.
Bittermandelw. (Neufs, C.) 542. — Ausscheidung von Morphinhydrochlorid (Reuter, L.) 769 — normales Morphin in dems. (Kr.) 561.
Biuret, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
Biverbb. (Übers.) 65.
Blatta orientalis (Reuter, L.) 582. 991.
Blattgold, unechtes, Verwendung (Kayser, R.) 1033.
Blauholzextrakt, Prüfung (Palmer, T. C.) 218.

Blei, destilliertes (Rösing, B.) 168. — dokimastische Best. in Abgangsprodd. (Stahl, W.) 302. — gediegen (Igelström, L. J.) 891. — Sulfide (Gautier, A. u. Hallopeau, L.) 21. — Trennung v. Wismut (Lemme, G.) 939.
— chlorid, Löslichkeit (Engel, R.) 246.
— erze, Verschmelzen (Keyes, W. S.) 864°.
— glätte, verfälschte (Reichardt, E.) 643.
— kammerprozeſs (Lunge, G.) 103. — moderne Theorien (Hamburger, S.) 103.
— oxyd, Verflüchtigung (Hogg, T. W.) 739.
— oxyde, Einw. v. Chlormagnesium (Voigt, A.) 246.
— oxydraffinosat (Beythien, K. u. Tollens, B.) 971.
— röhren, verzinkte (Kratter, J.) 96.
— saure Salze zur Nutzbarmachung d. O d. Luft (Kassner, G.) 994.
— vergiftung v. Kühen (Schweifsinger) 153. — durch Mehl (Augier u. Bertrand) 882.
— zinnlegierungen, Unters. durch Best. d. spez. Gew. (Kleinstück, O.) 513.
Bleichen bei d. Elektrolyse (Warren, H. N.) 731. — mit Öl (Frank) 425.
Beichverfahren, verbessertes (Brin's Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft) 352*.
Blicksilber, Feinmachen (Röfsler, C.) 1002.
Blödit (Ochsenius, C.) 892.
Blut, bakterienvernichtende Eigenschaft (Nissen, F.) 462. — Best. d. Alkaleszenz (Haycraft, J. B. u. Williamson, R. J.) 615; d. Eisens (Lapicque, L.) 812; des Harnstoffs (Gréhant u. Quinquaud) 208. — Gerinnung (Fick, A.) 456. — mikroskopischer Nachweis (Sautermeister, O.) 993. — Nachweis in der Brandasche (Katayama, K.) 207; bei forensischen Unterss. (Linossier, G.) 816.
— gifte (Lewin, L.; Falk, F.) 604.
— probe, Deens' (Brücke, E.) 199.
— serum, bakterientötende Wirkung (Buchner) 601.
Boden, Anreicherung an N (Übers.) 227. — Eigenschaften (Versuchsstation Nordkarolina) 352°.
— luft, Kohlensäuregehalt (Wollny, E.) 346. 984.
Böden der Riga'schen Stadtgüter (Thoms, G.) 346.
Bohnen, Ausnutzung im Darmkanale des Menschen (Prausnitz, W.) 854.
Boldin (Übers.) 66.
Bombe, kalorimetrische (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 232.
Bor, Darst. (Maisch, H. C. C.) 905.
— chlorid, Darst. (Maisch, H. C. C.) 905.
— säure, Best. im Weine (Weinwurm, S.) 939. — als Bestandteil der Pflanzen (Crampton, C. A.) 49.
— verbb., organische (Rideal, S.) 130.
Borax, Darst. (Guilliot) 107.
Borneol, spez. Volum (Kuhara, M.) 1[illegible]
Trennung v. Campher (Haller, A.) 256.
aus Dryobalanops (Haller, A.) 257.
aus Rosmarinöl (Haller, A.) 256.
Bouillie céleste (Joulie, H.) 776.
Branntwein, Besteuerung (Sell) 106.
Nachw. u. Best. d. Fuselöles (Windisch, C.) 207. — Reinigung (Traube, J.) 8[illegible] 830. — künstliches Altern (Rossin) 4[illegible] — Raffinerie (Liebermann, L.) 424.
Brasilin (Schall, C. u. Dralle, Ch.) 335.
— tetramethyläther (Schall, C. u. Dralle, Ch.) 335.
Brassidinsäure (Grüssner, A. u. Hazura, K.) 25.
Brauwasseranalysen, bakteriolog. (Hansen, E. Ch.) 219.
Brehnüsse, Alkaloidgehalt (Beckurts, H.) 541.
Brechungs-exponenten zweiaxiger Krystalle (Soret, Ch.) 832°.
— vermögen d. aromatischen Verbb. mit gesättigter Seitenkette (Costa, T.) 753.
Brennstoffe, fossile, Entstehung (Braun) 854.
Brenzkatechin, Verh. gegen Äthyljodid (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71. — als Entwickler (Arnold) 111.
— dibenzoat (Hinsberg, O. u. v. Udránsky, L.) 1026.
— phtaleïn (Bayer, A. u. Kochendörfer, E.) 745.
Brenzweinsäure (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 439.
Brom, Best. in organischen Verbb. (Mauch, Ch. W.) 266.
— äthyl (Scholvien, C.) 990.
— — amin (Gabriel, S.) 684.
— — benzamid (Gabriel, S.) 684.
— buttersäure, Einw. von Triäthylamin (Duvillier, E.) 490.
— campher, neuer (Cazeneuve, P.) 765.
— dinitrophenylmalonsäureester (Jackson, C. L.) 73; (Jackson, C. L. u. Robinson, W. S.) 181.
— kalium, Verunreinig. (Güttich, F.) 538.
— methylbenzoëss. (Claus, A. u. Kunath, H.) 129.
— naphtalinsulfos. (Sindall, R. W.) 414; (Forsling, S.) 257.
— nitrothymol, Konst. (Maxsara, G.) 40.
— propionsäureäther, Einw. v. Triäthylamin (Duvillier, E.) 490.
— propylmethylketon (Lipp, A.) 24.
— pseudocumol, symmetisches, Umlagerung durch Schwefels. (Jacobsen, O.) 32.
— pyridin (Blau, F.) 449.
— thymochinone (Maxsara, G.) 40.
— thymoläthyläther (Maxsara, G. u. Vigi, E.) 323.
— toluyls. (Claus, A. u. Kunath, H.) 12.
— trichlortriketohexamethylen (Hantzsch, A.) 574.

m-vergiftung (Herwig) 1061.
wasserstoffs., Darst. (Villgerodt, C.) 18. — Zers. durch O (Berthelot) 903.
zimmts., isomere (Michael, A. u. Pendleton, H.) 365.
mide, Einw. d. Schwefels. (Vitali, D.) 98. — Nachw. (Vitali, D.) 398; und Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. C.) 699.
aze, Ursprung (Berthelot) 316.
ärung, Mikroorganismen ders. (Peters, V. L.) 847.
krankheit (Kratschmer u. Niemitowicz) 81.
cin, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 67. — Verhältnis zum Strychnin in d. Strychnospräparaten (Beckurts, H.) 541.
annen, artesische, in d. französ. Sahara (Jahacle) 568.
rsasäure (Übers.) 66.
tter, Analyse (Vigna, A.) 886. (Salvatori, S.) 387. — Apparate (Richmond, H. D.) 266. — Best. d. Fettss. (Johnstone, B. W.) 205. (Richmond, H. D.) 518; d. spez. Gew. (Grossier, L.) 520. — Einfl. d. Futters auf d. Zus. (Ladd, E. F.) 349. — flüchtige Fettss. ders. (Dangers, G.) 304; (Spallanzani, P.) 339; (Vieth, P.) 517; (Besana) 519; (Dangers, G.) 716. — optische Analyse (Amagat, E. H. u. Jean, F.) 943. — Prüfung nach Reichert (Davenport, B. F.) 716. — Unters. (van Hamel Roos, P. F.) 518; Unters. in Holland (Hartogh) 518.
- fett, Best. in geronnener Milch (Kühn, M.) 303; in d. Milch (Richmond, H. D.) 385. (Patrick, G. E.) 386; Best. nach Reichert-Wollny's Methode (Vieth, P.) 303. — Jodabsorption (Williams, R.) 205.
- gesetz in Holland (Hartogh) 518.
- milch, Fettbest. nach Soxhlet's arämetrischer Methode (Sebelien, J.) 204.
- saures Barium, Destillat. (Joest) 667.
butyl-aldehyde, Kondensation mit Phenylendiaminen (Lassar-Cohn) 1045.
- chlorid, Dissociation (Freund) 985.
butyryl-benzylidenphenylhydrazon (Schmidt, F.) 412.
- buttersäureäthyläther (Hamonet, J.) 787.
- chlorid, Wirk. auf Phenol (Perkin, W. H.) 405.
- phenol (Perkin, W. H.) 405.
- phenylhydrazon (Schmidt, F.) 412.

Cadaverin (Übers.) 65. — Vorkommen bei Cystinurie (v. Udránsky, L u. Baumann, E.) 296.
Caffeïdin-jodid, Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
— platinchlorid, Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
Caffeïn (Leipen, R.) 91. — diuretische Eigenschaften (Cavello, V. u. Caruso-Pecoraro, G.) 150. — Synthese (Phillips, S. E.) 257.
Calcit, künstl. Darst. (Übers.) 834.
Calcium-carbonat als Grundlage für die Maßanalyse (Vielhaber, H. C.) 377. — krystallinisches (Warren, H. N.) 627.
— chlorid, Überführung in Chlormagnesium u. Calciumcarbonat (Borsche, G. u. Brünjes, F.) 351*.
— hyponitrit (Maquenne) 240.
Calciumjodat als Desinfiziens (Klein) 601.
Camphen, Molekularrefraktion (Wallach, O.) 185.
Campher, Einw. von HClO (Cazeneuve, P.) 502. — Einw. v. Schwefels. (Brociner, A. L.) 928. — molekulare Verbb. (Cazeneuve, P.) 366. — aus Rosmarinöl (Haller, A.) 256. — spez. Volum (Kuhara, M.) 186. — Trennung v. Borneol (Haller, A.) 256.
— deriv., neues (Haller) 326. 367.
— ogenol (Übers.) 66.
— phenole (Desesquelle, M.) 562.
— säuren, isomere (Jungfleisch) 82.
Camphocarbons. (Haller, A.) 368.
Camphol, Acetate und Benzoate (Haller, A.) 327.
Cannelkohle, Verteilung und Ursprung d. Phosphors (Carnot, A.) 162.
Cantharidin, Best. (Nagelvoort, J. B.) 562.
Caprolakton (Übers.) 781.
Capronsäure (Übers.) 781.
Carbin-basen (Übers.) 6.
— farbstoffe (Übers.) 6.
— säuren (Übers.) 6.
Carbizingruppe (Übers.) 5.
Carbodiimide, aromatische, Kondensationsprodd. (Moore, J.) 412.
Carbolsäure, Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 448. — rohe, Unters. (Staveley, W. W.) 718. — Unterscheid. von Resorcin (Bodde, H.) 154.
Carbonsäuren d. aromat. Reihe, Wärmew. (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Carbonyl-dinitrobenzenylamidoxim (Weise, J.) 922.
— ferrocyanide (Müller, J. A.) 21.
— ferrocyanwasserstoffs. (Müller, J. A.) 21.
— salicyl-amid (Bogisch, A.) 498.
— — uramid (Bogisch, A.) 498.
— salicylursäure (Bogisch, A.) 498.
— — äthylester (Bogisch, A.) 498.
Carbo-pyrrols., Derivv. (Anderlini, F.) 320. 494.
— triphenyltriamin (Kuhlwein, A.) 917.
Carboxäthylsalicylamid (Bogisch, A.) 498.
Carboxygalaktons. (Übers.) 730.
Carvacrol, Derivv., Konst. (Mazzara, G.) 495.
Carvol, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.

Carvoxim (Wallach, O. u. Conrady, E.) 186.
Caseïn, Best. (Faber, H.; Auriol, H. und Monnier, D.) 521. — Einw. v. heifsem W. (Gabriel, S.) 988. — Spaltungsprodd. (Drechsel, E.) 92. — Nährwert (Gabriel, S.) 1062.
Cassiaöl, Prüfung (Gilbert, H.) 941.
Catalpin (Übers.) 66.
Cellulose, Acetylderivv. (Cross, C. F. und Bevan, E. J.) 790. — Bedeutung als Nährstoff (Lehmann, F.) 1037. — einige Formen ders. (Pfeiffer, Th.) 30. — kolloidale (Guignet, Ch. E.) 124. — lösliche u. unlösliche (Guignet, Ch. E.) 124. — Reindarst. (Hoffmeister, W.) 721. — tierische (Schütze, R.) 588. — Verhalten gg. erhöhte Temperatur (Tauss, H.) 444.
Cement, siehe auch Portlandcement.
— verputz, Ölfarbenanstrich (Sels) 168.
Cephalanthin (Claasen, E.) 258.
Cerealien, Kultur (Raulin, J.) 432°.
Ceresin, Nachw. im Bienenwachse (Hager, H.) 815.
Cerphosphatmineralien Norwegens (Blomstrand, C. W.) 934.
Cerussit, künstl. Darst. (Übers.) 834.
Chelerythrin (Schmidt, E.) 579.
Chelidonin (Schmidt, E.) 579.
Chelidoniumalkaloide (Schmidt, E.) 579.
Chemie unter hohem Drucke (Warren, H. N.) 627.
Chemikalien, reine (Blount, B.) 190.
Chemische Bewegung (Löw, O.) 852.
— Wirk. fester Körper aufeinander (Hallock, W.) 13.
Chilisalpeter, Düngungsverss. (Kuthe) 432°.
China-alkaloide, Konst. (Skraup, Z. H. u. Würstl, J.) 333.
— basen, Verhalten gg. Xylol u. d. Meyer'sche Reagens (Swaving, A. J. u. Hilger, A.) 615.
— rinden, Unters. (Wilbuschewicz, E.) 344.
— säure, Acetylderivv. (Erwig, E. und Königs, W.) 251.
Chinaldin (Pictet, A. u. Bunzl, R.) 447.
Chinanisol (Srpek, O.) 877.
Chinazolin (v. Niementowski, S.) 332; (Pinner, A.) 975.
Chinazolinderivv., Synthese (Paal, C. und Busch, M.) 977.
Chinin, Arseniate (Champigny u. Choay) 503. — Best. in d. Chinarinden (Göbel, H.) 521. — Einfl. d. Antipyrins auf d. Löslichkeit 561.
Chinogene (Übers.) 6.
Chinoïdin, Oxydationsprodd. (Strache, H.) 879.
Chinojodin (Bufalini, G.) 151.
Chinolin (Lellmann, E. u. Reusch, H.) 188; (Alt, H.) 416. — Dampfspannungen (Young, S.) 176. 355.
— derivv., hydrierte (Srpek, O.) 877. — aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester (Bischoff, C. A.) 89.
Chinolin-methenyl-amidoxim (Biedermann, J.) 1048.
— — amidoximcarbonyl (Biedermann, J.) 1048.
— — azoxim-äthenyl (Biedermann, J.) 1048.
— — — benzenylcarbons. (Biedermann, J.) 1048.
— — uramidoxim (Biedermann, J.) 1048.
— sulfosäure (Lellmann, E. u. Reusch, H.) 188.
Chinone, Oxime ders. (Kehrmann, F.) 670.
Chinondioxim (v. Kostanecki, St.) 85.
— carbonsäureester (Jeanrenaud, M.) 40.
Chinonimid (v. Bandrowsky, E.) 78.
Chinon-imide (Bandrowski, E.) 965.
— sauerstoffe, Ersetzbarkeit durch d. Isonitrosogruppe (Kehrmann, F.) 876.
Chinoxalin (Übers.) 5; (Nietzki, R. und Schmidt, L.) 408.
— basen (v. Niementowski, S.) 331.
Chlaurosophosphorige Säure (Übers.) 66.
Chloanthit (König, G. A.) 889.
Chlor, Best. in organ. Verbb. (Marsh, Ch. W.) 266; im W. (Hazen, A.) 858. — Darst. (Solvay u. Co.) 351°; (Société Daguin u. Co.) 720°. — DD. (Übers.) 273. — Entwickelung aus d. Kipp'schen App. (Thiele, J.) 638.
— äthylamidophenol (Knorr, L.) 762.
— äthylidennitrobenzenylamidoxim (Weise, J.) 922.
— benzoësäureanilid (Wegerhoff, P.) 132.
— benzophenonoxim (Wegerhoff, P.) 132.
— brom-benzoëa. (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— — xylole (Willgerodt, C. u. Wolfien, R.) 34.
— calciumrohr bei Elementaranalysen (Preufser, J.) 117.
— campher (Cazeneuve, P.) 502. — Best. d. Molekulargew. (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
— cymolsulfosäure (Carrara, G.) 35. 589.
— — chlorid (Carrara, G.) 35. 589.
— diketo-amenylcarbons. (Hantzsch, A.) 39.
— — penthamethylen (Hantzsch, A.) 37. 39.
— dinitrophenol, Einw. auf Basen d. aromatischen Reihe (Smith, E. F.) 406.
— essigsäure, Darst. (Auger, V. u. Béhal, A.) 437.
— kalk, Darst. (Solvay & Co.) 351°.
— metylbenzonitril (Claus, A. u. Davidsen, N.) 180.
— magnesiate (Remsen, I.) 282.
— oxynaphtochinon (Kehrmann, F. und Weichart, O.) 503.
— zinkate (Remsen, I.) 282.
— pentabromaceton (Hantzsch, A.) 39.
— thymochinone, Konst. (Manasse, G.) 49.
— tolunitril (Claus, A. u. Davidsen, N.) 180.
— toluylamid (Claus, A. u. Davidsen, N.) 180.

Chlor-toluylsäuren (Mellinghoff, W.) 915; (Claus, A. u. Davidsen, N.) 180.
— wasserstoff, elektrische Leitfähigkeit (Kablukoff, I.) 1013. — gleichzeitige Synthese mit W. (Hautefeuille, P. u. Margottet, J.) 961.
Chloralamid 560. (Langgaard, A.) 1033.
— ammonium (Langgaard, A.) 1033.
— benzenylanilidoxim (Müller, H.) 920.
— hydrat, Einw. auf Glas (Reuter, L.) 562.
— urethan (Langgaard, A.) 1033.
— xylenylamidoxim (Oppenheimer, E.) 924.
Chloralid, Einw. v. PCl_5 (Anschütz, R. u. Haslam, H. R.) 646.
Chloratwirkung (Falck, A.) 344.
Chloride, Einw. d. Schwefels. (Vitali, D.) 398. — Nachw. (Vitali, D.) 398; und Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 699.
Chloroform (Biltz, E.) 155; (Schacht, C.) 991. — als Anästhetikum (Regnault, J.) 298. — antiseptische Wrkgg. (Buchner u. Segall) 460. — Fabrikation (Sadtler, S. P.) 440.
— prozefs (Koefoed, E.) 969.
Chlorophyll (Schunk, E.) 698. — Best. (Tschirch) 999. — Best. in Extractum filicis (Tschirch, A.) 580. — Farbstoffe (Hansen, A.) 466.
Cholera, Bedeutung der Kommabacillen (Cunningham, D.) 846.
— bacillen, Dauer d. Lebensfähigkeit in Fäkalmassen (Uffelmann, J.) 47. — Verh. in Milch, Butter, Molken u. Käse (Heim, L.) 46. — Reduktion v. Nitraten (Petri, R. J.) 45.
Cholesterin, höheres Homologes (Zuco, F. M.) 145.
Cholin (Bode, J.) 747. — aus den Samen v. Vicia sativa (Schulze, E.) 466.
Chrom, Best. in Eisen u. Stahl (Reinhardt, C.) 60; (Wahlberg, E.; Kosmann, B.) 194; durch Elektrolyse (Kohn, Ch. A. u. Woodgate, J.) 55; kleiner Mengen in Nahrungsmitteln (de Koninck, L.) 811. — Sulfide (Gautier, A. u. Hallopeau, L.) 21. — Unterss. (Jäger, E. u. Krüss, G.) 738. — Valenz (Übers.) 278.
— beize, neues Verfahren (Saget, G.) 425.
— chlorid, bequeme Darst. (Vosmaer, A.) 241.
— eisenstein, Oxydation (Smith, E. F.) 12.
— säure, Konst. (Übers.) 276. — Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd (Berthelot) 642.
— stahl (Busek, K.) 419.
Chromate, alkalische, Fabrikation (Kienlen) 418. — Doppelsalze, mit Quecksilberchlorid (Jäger, E. u. Krüss, G.) 738.
Chromit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Chrysoberyll, künstliche Darst. (Übers.) 833.
Chymosin (Friedburg, L. H.) 844.
Cinchomeron-aminsäure (Goldschmiedt, G. u. Strache, H.) 87.
Cinchomeronsäure (Goldschmiedt, G. und Strache, H.) 87.
Cinchonidin, Best. in d. Chinarinden (Göbel, H.) 521.
Cinchoninsäure, Äthyläther u. Amid (van der Kolf, A. P. u. van Leent, F. H.) 140.
Cineol (Wallach, O.) 183.
Cinnamylcocaïn d. Cocablätter (Liebermann, C.) 987. — Vorkommen in den Cocablättern (Giesel, F.) 765.
Cinnolinbasen (v. Niementowski S.) 331.
Cis- (Übers.) 3.
Citracon-anil (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.
— säure, Einw. v. Anilin (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.
Citronensäure (Skinner, S. u. Ruhemann, S.) 26.
— dianilid (Klingemann, F.) 75.
— ditoluidid (Klingemann, F.) 75.
Cocabasen, Geschichte (Liebermann, C.) 91.
— forschung (Thoms, H.) 334.
Cocablätter (Arndt, E. M.) 878. — Best. d. Alkaloidgehaltes (van der Marck) 206. — Überführung d. amorphen Basen in Ecgonin u. Benzoylecgonin (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 720*.
Cocaïdin (Thoms, H.) 334.
Cocaïn (Thoms, H.) 334. — Farkenreaktion (Goeldner, M.) 515; (Goeldner, M.; Hirschsohn, E.) 703; (Chininfabrik Braunschweig; Merck, E.) 814; (Giesel, F.) 994. — Identitätsrk. (Lerch, O. u. Schaerges, C.) 814. — rohes, Wertbest. (Squibb, E. R.) 813. — Verhalten gg. Goldchlorid u. Ameisens (Arndt, E. M.) 878.
— hydrochlorid (Vulpius, G.) 581.
Cocamin (Thoms, H.) 334.
Cocasäure (Thoms, H.) 334; (Hesse, O.) 751.
Cocrylamin (Thoms, H.) 334.
— säure (Thoms, H.) 334.
Codeïnmethyljodid (Skraup, Z. H. u. Wiegmann, D.) 880.
Coffeïn, siehe: Caffeïn.
Cognac-Façon (Niederstadt) 982.
Colchicin, Löslichkeit in Ä. (Tamba, K.) 767. — Nachw. in Leichen (Obolonski, N.) 718.
Collodium (Kranzfeld, J. J.) 342.
Colorimeter (Jolles, A.) 306.
Condurango (Reuter, L.) 582.
Coniceïne (Lellmann, E.) 87.
Coniine, aktive, Synthese (Ladenburg, A.) 188.
Conglutin, Einw. v. h. W. (Gabriel, S.) 988. — Nährwert (Gabriel, S.) 1062.
Conydrin (Ladenburg, A.) 987.
Copraöl, Unters. (Ferrier, C.) 704.
Cordierit (Osann, A.) 482.
Cotarnin (Kerstein, W.) 91; (Roser, M.) 571; (Freund, M.) 764.
Cotarnon (Roser, M.) 571.
— lakton (Roser, M.) 571.

Cotarn-säure (Roser, M.) 571.
— methinmethyljodid (Roser, M.) 571.
Crataegus Oxyacantha, Calciumoxalat der oberirdischen Teile (Wehmer, C.) 291.
Creolin, antiseptische Wrkgg. (Buchner u. Segall) 460. — zur Tötung pathogener Mikroorganismen (Hünermann) 46. — wirksame Bestandteile (Henle, A.) 102.
— frage (Schneider, A.) 767.
Crocose (Übers.) 545.
Crotonsäuren, Einw. v. Jodwasserstoffs. (Michael, A. u. Freer, P.) 360. — geometrische Konst. (Michael, A.) 358. — Thioderivv. (Autenrieth, W.) 1014.
Cumarinreihe (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 500.
Cumarsäurereihe (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 500. — Übergang in d. Chinolinreihe (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501.
Cumazonsäuren (Söderbaum, H. G. und Widman, O.) 496.
Cumenylpropionsäure, Konst. (Widman, O.) 683.
Cuminalmalons. (Widman, O.) 688.
Cuminoltoluylendiamin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 917.
Cumyl-acetessigester (Widman, O.) 683.
— aceton (Widman, O.) 683.
— malonsäure (Widman, O.) 683.
Cuprit, künstlich gebildeter (Jarman, J. L. u. MacCaleb, J. F.) 932.
Cyan, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 186.
— acetophenon (Haller, A.) 81.
— amid, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
— amide, substituierte (Tiemann, F.) 687.
— anilin (Tiemann, F.) 687.
— benzyl-chlorid, Einw. auf Natracetessigester (Gabriel, S. u. Hausmann, J.) 680; auf Natriummalonsäureester (Hausmann, J.) 680.
— — essigester (Gabriel, S. u. Hausmann, J.) 680.
— bernsteinsäureäther (Haller, A. u. Barthe, L.) 788.
— campher (Haller) 326; (Berthelot und Petit, P.) 386.
— chinolin (Lellmann, E. u. Reusch, H.) 188.
— essigsäureäther (Haller, A. u. Barthe, L.) 788.
— hydrozimmtsäureester (Gabriel, S. und Hausmann, J.) 680.
— naphtalin (Armstrong, H. E.) 416.
— phenyl-acetamid (Mellinghoff, W.) 915.
— — essigsäure (Mellinghoff, W.) 915.
— säureäthyläther, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 21.
— toluylsäure (Mellinghoff, W.) 915.
— toluylsäureamid (Mellinghoff, W.) 915.
— tricarballylsäureäther (Haller, A. und Barthe, L.) 788.
— verbb., Nachw. in forensischen Fällen (Hilger, A. u. Tamba, K.) 717.
Cyanwasserstoff, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 135.
Cyanide, Hydratation (Armstrong, H. E.) 416. — Nachw. u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 699.
Cyanursäureäthyläther, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 21.
Cymol (Wallach, O. u. Otto, A.) 976.
— sulfamid (Widman, O.) 758.
Cystinurie (Mester, A.) 1057. — Vorkommen v. Diaminen (v. Udránszky, L. u. Baumann, E.) 296.

Dambose (Übers.) 65. 545.
Dampf-dichte, Best. unter vermindertem Druck (Meyer, V.) 570. — Best. bei Weifsglut (Biltz, H. u. Meyer, V.) 785.
— druck v. chemisch gebundenem u. v. absorbiertem W. (Müller-Erzbach, W.) 356.
— spannung mit Bezug auf d. Stellung d. Elemente im periodischen Systeme (Young, S. 176. 355.
— spannungserniedrigung (Übers.) 274.
Darm-entleerungen, Desinfektion (Uffelmann) 460.
— kanal, Physiologie (Hermann, L.) 881.
Decylisopropylakryls. (Bukowsky, A.) 156.
Dehydracetsäure (Feist, F.) 324. — Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. und Nasini, R.) 22.
— amid, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
Dehydro-diacetyllävulins., Einw. v. NH_3 (Magnanini, G.) 118.
— schleimsäure (Übers.) 728.
— thiotoluidin (Übers.) 66; (Pfitzinger, W. u. Gattermann, L.) 74.
Densitätszahlen (Gerlach, G. Th.) 176.
Desinfektion (Lübbert, A.) 458; Fraenkel, C.) 459. — v. Abfallstoffen (Gerlóczy, S.) 338. — durch $CaCl_2$ (Klein) 601. — in Dampfapparaten (Budde, V.) 337. — d. Eisenbahnwagen (Canalis, P.) 337. — infektiöser Darmentleerungen (Uffelmann) 460. — durch Magnesiakohle (Bohlig, E.) 299.
— mittel, Wirksamkeit (Jaeger, H.) 97.
Desmin (Cathrein, A.) 262.
Desmotropie (Übers.) 2.
Desoxybenzoin, Einw. v. Ammoniumformiat (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366.
— oxim (Günther, E.) 139.
Destillation im Vakuum (Lewkowitsch, J.) 8. 306.
Destillationsapp. (Hertkorn, J.) 839. — für Vorlesungsverss. (Comboni, E.) 838.
Desyl (Übers.) 65.
Dextrin, Best. in narkotischen Extrakten (van der Mark) 202. — Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski Th.) 787.

Dextrose (Übers.) 545. 725. — **Benzoylverbb.** (Skraup, Z. A.) 448. — **Einw. v. Borax** (Lambert, A.) 25. — **fünffach acetylierte** (Erwig, E. und Königs, W.) 748.
— **anilid** (Übers.) 548. 727.
— **carbonsäurephenylhydrazid** (Fischer, E. u. Passmore, F.) 1045.
— **phenylhydrazon** (Übers.) 726.
Diabase im Allgäu (Reiser, K. A.) 1067.
Diabasporphyrit (Steinmann) 577.
Diabetes, Ausscheidung v. CO_2 (Livierato, E.) 151.
Diacetbernsteinsäureester (Schönbrodt, R.) 653; (Pinner, A.) 976.
Diacetyl, Homologen (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 754. — Reduktion (v. Pechmann, H.) 679.
— **äthylendiphenyldiamin** (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453.
— **amidobenzylacetat** (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— **diamidohexamethylen** (Baeyer, A. u. Noyes, W. A.) 748.
— **diphenylendiureïn** (Angeli, A.) 500.
— **fumarsäureester** (Schönbrodt, R.) 653.
— **naphtylendiamin** (Bamberger, E. u. Schieffelin, W. J.) 329.
— **pentan** (Kipping, F. S. u. Perkin, W. H.) 25. 285.
— **pyrokoll** (Magnanini, G.) 122; (Anderlini, F.) 320.
— **solanidin** (Firbas, R.) 370.
— **tetrahydronaphtylendiamin** (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 85.
— **zuckersäure** (Übers.) 727.
Diacipiperazin (Bischoff, C. A.) 452; (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453. 454.
Diacitetrazine (Übers.) 5.
Diäthenyltetramidobenzol (Nietzki, R. u. Schmidt, L.) 409.
Diäthoxydiphenyl-diacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453.
— **piperazin** (Bischoff, C. A.) 452.
Diäthyl-amidopropions. (Duvillier, E.) 402.
— **dimethylindaminsulfid** (Bernthsen, A.) 77.
— — **thiosulfonat** (Bernthsen, A.) 77.
— **dioxydiphenyl-äthylen** (Gattermann, L.) 72.
— — **propylen** (Gattermann, L.) 72.
— **naphtylamin** (Bamberger, E. u. Williamson, S.) 449.
— **nitrosulfobenzoat** (Kastle, J. H.) 128.
— **phenylazoniumchlorid** (Philips, B.) 410.
— **pyrrol** (Zanetti, C. U.) 319.
— **sulfon, physiologische Wrkg.** (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— — **dimethylmethan** (Zimmer & Co.) 990.
— — **physiologische Wrkg.** (Baumann, E. u. Kast, A.) 472.
— — **methan** (Zimmer & Co.) 990.
— — **monomethylmethan** (Zimmer & Co.) 990.
Diäthylsulfonmonophenylmethan (Zimmer & Co.) 990.
Diäthylenphenyltriamin (Gabriel, S.) 685.
Dialkylharnstoffe (van der Zande, K. H. M.) 125.
Diallyl (Ciamician, G. u. Anderlini, F.) 489. — **Tetrabromide** (Ciamician, G. u. Anderlini, F.) 909.
Dialysator für pharmazeutische Zwecke (Kruysse) 8.
Dialysieren indifferenter Eisenoxydverbb. (Dieterich, E.) 673.
Diamant (Kunz, G. F.) 479.
Diamido-dioxydiphenyltrichloräthan (Elbs, K. u. Hoermann, O.) 182.
— **diphenylenketonoxyd** (Arbenz, C.) 73.
— **diphenylpiperazin** (Lellmann, E. u. Schleich, C.) 187.
— **ditetrahydronaphtyl-harnstoff** (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— — **sulfoharnstoff** (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 85.
— **hexamethylen** (Baeyer, A. u. Noyes, W. A.) 748.
— **hexan** (Tafel, J.) 447.
— **hydrochinon** (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— **stilben** (Elbs, K. u. Hoermann, O.) 182.
— **sulfocyanbenzolhydrat** (Austen, P. T.) 181.
— **tolazindicarbonsäure** (Kehrmann, F.) 684.
— **toluylsäure** (Kehrmann, F.) 684.
Diamidoxime (Tiemann, F.) 687.
Diamine, aromatische, fluoreszierende Derivv. (Schiff, H. u. Vanni, A.) 916. — **aromatische, Oxydation** (Kehrmann, F.) 684. — **Einw. a. Diketone** (Combes, A.) 133. — **Oxydation** (Meldola, R. u. Evans, R. E.) 409. — **Schwefelderivv.** (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning; Badische Anilin- und Sodafabrik) 431*. — **Vorkommen bei Cystinurie** (v. Udránszky, L. u. Baumann, E.) 296.
Diamylresorcin, Brechungs u. Zerstreuungsvermögen (Costa, T.) 784.
Dianilido-bernsteinsäureäthyläther (Kusserow, R.) 255.
— **chinon** (Nietzi, R. u. Schmidt, F.) 407.
— — **anil** (Bandrowski, E.) 985.
— **oiazthiol** (Hector, D. S.) 79.
— — **cyanid** (Hector, D. S.) 79.
Diantipyrin-acetanilid (Pellizari, G.) 331.
— **essigsäure** (Pellizari, G.) 330.
Diastase (Lintner, C. J. u. Eckhardt, F.) 845. — **Best. in Diastasemalzextrakten** (Söldner, F.) 712. — **feste** (Societé générale de Maltose) 951.
Diazin (Übers.) 4.
Diazo-amido nitrobenzol (Niementowski, St.) 919.
— — **nitrotoluol** (Niementowski, St.) 919.
— — **verbb., Alkylderivv., Isomerie** (Meldola, R. u. Streatfeild, F. W.) 289. — **gemischte, Isomerie d. Alkylderivv.** (Mel-

dola, R. u. Streatfeild, F. W.) 137. — Molekulargewicht (Meldola, R. u. Streatfeild, F. W.) 436. — nitrierte (Niementowski, St.) 919.
Diazo-benzoësäure-nitrat (Remsen, I. u. Graham, R. O.) 289.
— — sulfat (Remsen, I. u. Graham, R. O.) 289.
— benzol-benzamidin (Pinner, A.) 656.
— — chlorid, Einw. v. Zinnsalz (Culmann, C. u. Gasiorowski, K.) 498.
— — imid (Culmann, C. u. Gasiorowski, K.) 498.
— — tetrahydro-äthylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Müller, R.) 87.
— — — naphtylamin (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— imidokohlenwasserstoffe (Culmann, C. u. Gasiorowski, K.) 498.
— kohlenwasserstoffsalze, Einw. v. Zinnsalz (Culmann, C. u. Gasiorowski, K.) 498.
— thiodiäthylanilin (Bernthsen, A.) 76.
— verbb., Zers. (Remsen, I. u. Graham, R. O.) 288.
Diazol (Übers.) 4.
Dibenz-amidodioxytetrol (Rügheimer, L.) 756.
— hydroxamsäure (Lossen, W.) 254.
Dibenzenylazoxim (Günther, E.) 139.
— imidooxyd (Pinner, A.) 655.
Dibenzilsäure (Klinger, H. u. Sandke, O.) 80.
Dibenzoyl-amidophenol (Hinsberg, O. u. v. Udránszky, L.) 1026.
— dimethyldiamidobenzophenon (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 761.
— methylhydrazin (v. Brüning, G.) 591.
— naphtylendiamin (Hinsberg, O. u. v. Udránszky, L.) 1026.
— pentan (Kipping, F. S. u. Perkin jun. W. H.) 25. 285.
— phenylendiamin (Hinsberg, O. u. v. Udránszky, L.) 1026.
— salicenylamidoxim (Spilker, A.) 1027.
— tolidin (Hobbs, P. L.) 915.
— toluylendiamin (Hinsberg, O. u. v. Udránszky, L.) 1026.
Dibenzyl-keton (Bourcart, E.) 80.
— phenylazoniumchlorid (Philips, B.) 411.
Dibornylamin (Leuckart, K. u. Lampe, H.) 448.
Dibrom-buttersäureamid (Palmer, Ch.) 179.
— chlorbenzoësäure (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
hydrozimmtsäure (Otto, R. u. Rössing, A.) 253.
— maleïnäthylimid (Zanetti, C. U.) 319.
— sulfanilsäure (Heinichen, O.) 974.
Dibutyloctohydrophenanthrolin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 916.
Dichlor-äther (Übers.) 65.
— brombenzoësäure (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— diketo-amenylcarbons. (Hantzsch, A.) 39.
— — pentamethylen (Hantzsch, A.) 39.
— dioxypikolin (Hoffmann, C.) 36.
Dichlor-glykolsäure (Anschütz, R.) 1018.
— — äther (Anschütz, R.) 1018.
— maleïnaminsäure (Ciamician, G. u. Silber. P.) 493.
— maleïnimid, Derivv. (Ciamician, G. u. Silber, P.) 493. 912.
— maleïnsäure, Krystallform (Ciamician, G. u. Silber. P., Bucca) 493.
Dichlorinden (Hausmann, J.) 681.
Dichroine (Übers.) 6.
Diconiceïdin (Lellmann, E.) 89.
Dicyan-benzylmalonsäureester (Hausmann, J.) 680.
— diamid, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
— diamidin, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
Differential-gleichung chemischer Vorgänge dritter Ordnung (Fuhrmann, A.) 355.
— manometer (König, A.) 631.
Diffusion v. Säuren u. Basen gg. einander (Stefan, J.) 354.
Diformyltolidin (Hobbs, P. L.) 915.
Digitalin, krystallisiertes (Arnaud) 991. 1049.
Diglykodiamidobenzol (Übers.) 548. 727.
Dihomobenzenylamidoxim (Schubart, L. H.) 923.
Dihydro-azon (Ciamician, G.) 494.
— diphenyldioxyantetrazin (Pinner, A.) 978.
— lepidin (Pictet, A. u. Bunzl, R.) 447.
— methylfurfuran (Lipp, A.) 24.
— parvolin (Anderlini, F.) 593.
— terephtalsäure (Übers.) 4. (Levy, S. u. Curchod, A.) 742. (Baeyer, A.) 31. 33.
— xychinolin (Bischoff, C. A.) 90.
Diiso-amyl-benzol, Brechungs- und Zerstreuungsvermögen (Costa, T.) 784.
— — oxacetylphosphinsäure (Ville, J.) 319.
— propyl-dipyrrol (Lellmann, E.) 89.
— — harnstoff (van der Zande, K. H. M.) 125.
Diketo-heptan, sekundäres (Otto, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— hexahydroterephtalsäure (Baeyer, A. u. Noyes, W. A.) 742.
— hexamethylen (Baeyer, A. u. Noyes, W. A.) 743.
— hexan (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755. — sekundäres (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— hexylen (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— hydrinden, Derivv. (Wislicenus, W. u. Koetzle, A.) 182.
— oktan, sekundäres (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— pentan (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
Diketone, Einw. d. Diamine (Combes, A.) 138. — gemischte (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 758.
Dikieselsäure (Becker, G. F.) 558.
Dikresol (Hobbs, P. L.) 916.

Dimerkurammoniumchlorür (André, G.) 69.
Dimethoxydiphenylpiperazin (Bischoff, C. A.) 452.
Dimethyl-adipinsäure (Zelinsky, N.) 1016.
— äthyloxypyrimidin (Pinner, A.) 656.
— aldin (Übers.) 4.
— anilin, Rkk. bei Ggw. v. Al_2Cl_6 (Giraud, H.) 132.
— apionol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 590.
— asparagin (Körner u. Menozzi) 491.
— azol (Übers.) 4.
— bernsteinsäure, unsymmetrische, Bildungsweise (Hell, C. u. Rothberg, M.) 488. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— chinolin (Combes, A.) 134.
— diacetylapionol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 590.
— diäthylindamin-sulfid (Bernthsen, A.) 77.
— — thiosulfonat (Bernthsen, A.) 77.
— diäthylthioninchlorid (Bernthsen, A.) 77.
— dicyanglutarsäureäther (Zelinsky, N.) 1016.
— diketohydrinden (Wislicenus, W. und Koetzle, A.) 182.
— dioxy-diphenylpropylen (Gattermann, L.) 72.
— — phenyläthylen (Gattermann, L.) 72.
— — thiobenzol (Tassinari, G.) 496.
— glutarss., isomere symmetrische (Zelinsky, N.) 1016.
— harnstoff (van der Zande, K. H. M.) 125.
— hydrochinon, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
— indaminthiosulfonat (Bernthsen, A.) 77.
— ketol (v. Pechmann, H.) 679.
— malonsäure (Margulies, O.) 446. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— methylenapionol (Ciamician, G. und Silber, P.) 590.
— naphtylamin (Bamberger, E. u. Helbig, A.) 87.
— oxypyrimidin (Pinner, A.) 656.
— parabansäure (Leipen, R.) 91.
— pyron (Feist, F.) 325.
— pyrrole (Dennstedt, M.) 682. 682.
— pyrrolidin (Tafel, J.) 447.
— — jodmethylate (Tafel, J. u. Neugebauer, A.) 455.
— pyrrylcinnamylketon (Dennstedt, M.) 682.
— sulfon-äthylmethylmethan, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 472.
— — diäthylmethan, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 472.
— — dimethylmethan, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— tetrahydrophenanthrolin (Schiff, H. und Vanni, A.) 917.
Dinaphtyltrichloräthan (Elbs, K.) 670.
Dinitro-acetanilid (Wender, V.) 130.
— acetanisid (Wender, V.) 127.
Dinitro-alkylaniline, Ersatz d. Alkylgruppen durch Wasserstoff (van Romburgh, P.) 132.
— amido-azobenzol (Niementowski, St.) 919.
— — cymol, Konst. (Mazzara, G.) 40.
— anilin (Wender, V.) 131. 132.
— anisidin (Wender, V.) 127.
— anisol (Wender, V.) 127.
— benzol (Übers.) 65.
— benzyldipiperidein (Lellmann, E. und Schwaderer, R.) 89.
— brombenzol (Wender, V.) 131.
— cymol, Konst. (Mazzara, G.) 40.
— dimethyloxamid (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 361.
— jodbenzol (Wender, V.) 132.
— methylhydrochinon (Wender, V.) 127.
— phenacetid (Wender, V.) 126.
— phenetidin (Wender, V.) 126.
— phenol (Wender, V.) 126.
— phenylphenylhydrazin (Willgerodt, C. u. Hermann, B.) 685.
— soazobenzol (Willgerodt, C. u. Hermann, B.) 685.
— thymol, Konst. (Mazzara, G.) 40.
— toluidin (Mixter, W. G. u. Kleeberg, F.) 135.
— toluylss., isomere (Rozański, B.) 974.
— somononitroazobenzol (Freund, M.) 289.
— sonaphtoresorcin (v. Kostanecki, St.) 84.
Dinaphtylpiperazin (Bischoff, C. A.) 452.
Diönanthylidentoluylendiamin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 916.
— oxacetylphosphins. Ville, J.) 318.
Dioxy-äthylamin (Knorr, L.) 760.
— benzodiphenyldipyrazolon (Böniger, M.) 40.
— benzole, Verh. gg. Jodäthyl (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71.
— benzoylbenzolsulfos. (Remsen, I. u. Linn, A. F.) 180.
— chinolin (Bischoff, C. A.) 90.
— chinolincarbons. (Bischoff, C. A.) 90.
— chinon (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— — dicarbonsäureester (Böniger, M.) 40.
— — hydrodicarbonsäurester (Böniger, M.) 40.
— dihydroterephtalsäure (Baeyer, A. und Noyes, A.) 742.
— diphenyläthylen (Elbs, K. u. Hoermann, O.) 182.
— — trichloräthan (Elbs, K.) 670.
— isoamylphosphinsäure (Ville, J.) 319.
— methylditolylchinolin (Brunner, K.) 42.
— önanthylphosphinsäure (Ville, J.) 318.
— palmitinsäure (Hazura, K. u. Grüssner, A.) 317.
— phosphinsäuren (Ville, J.) 318.
— stearinsäure (Hazura, K.) 25; (Hazura, K. u. Grüssner, A.) 317; (Benedikt, R. u. Hazura, K.) 318.
— stilben (Elbs, K. u. Hoermann, O.) 182.
— terephtalhydroxamsäure (Jeanrenaud, M.) 89.

Dioxy-thiobenzole (Tassinari, G.) 495. 496.
— thionaphtalin (Tassinari, G.) 496.
— triphenylmethan (Russanow, A.) 750.
— weinsäure, freie (Miller, W. L.) 680.
Dipenten im Bayöl (Mittmann, O.) 290.
— nitrolpiperidin (Wallach, O.) 184.
— reihe (Wallach, O.) 183.
Diphen-imid (Wegerhoff, P.) 139.
— miazoxin (Übers.) 5.
— säureanhydrid, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nassini, R.) 22.
Diphenoltrichloräthan (Elbs, K. u. Hoermann, O.) 182.
Diphenyl, Einw. v. Harnstoffchlorid (Harris jun., E. P.) 286. — Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 356.
— acetamidin (Pictet, A.) 178.
— acetonitrile, polymere (Auwers, K. u. Meyer, V.) 78.
— acetylendiureïn (Angeli, A.) 499.
— äthylamin (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366. — symmetrisches (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366.
— äthylsulfosemicarbazid (Philips, B.) 410.
— amidomethylenphenylendiamin (Moore, J.) 412.
— aminreaktion zur Prüfung d. Weines (Egger) 196. — zur Unters. d. Milch (Möslinger) 196.
— anilidoessigsäure (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
— — äthylester (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
— — methylester (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
— bernsteinsäure, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 550.
— chinon (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— chloressigsäure (Klinger, H. u. Standke, O.) 79.
— diacipiperazin (Bischoff, C. A.) 451; (Hausdörfer, A.) 454; (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 455; Homologe (Nastvogel, O.) 453.
— diäthyldiacipiperazin (Nastvogel, O.) 454.
— dimethyldiacipiperazin (Nastvogel, O.) 454.
— essigsäure, Derivv. (Bickel, H.) 255.
— glutarsäure (Zelinsky, N.) 1016.
— hydrazohexamethylen (Baeyer, A. u. Noyes, W. A.) 743.
— methylpyrazol (Kohlrausch, K.) 592.
— monoacipiperazin (Bischoff, C. A. und Nastvogel, O.) 453.
— oxypyrimidin (Pinner, A.) 657; (v. Meyer, E.) 876.
— phosphorigsäurechlorid (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
— phosphorsäuretrichlorid (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
— piperazin (Bischoff, C. A.) 451.
Diphenyl-pyridin (Döbner, O. u. Kuntze, P.) 416.
— quecksilber (Merck, E.) 342.
— sulfonaceton, symmetrisches, Synthese (Otto, R.) 690.
— thiophosphorsäuremonochlorid (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
— triazenyl-amidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— — azoximäthenyl (Bladin, J. A.) 448.
— — azoximbenzenyl (Bladin, J. A.) 448.
— trichloräthan, Reduktion (Elbs, K.) 670.
— urazin (Übers.) 5.
Diphenylen-keton-carbonsäure (Wegerhoff, O.) 139.
— — carbonsäureoxim (Wegerhoff, P.) 139.
— — oxyd (Arbenz, C.) 73.
— ketoxim (Wegerhoff, P.) 138.
Diphloroglucincarbonsäure (Schiff, H.) 250.
Diphtalyltolidin (Hobbs, P. L.) 915.
Dipiperideïn (Lellmann, E. u. Schwaderer, R.) 88.
Dipropyl-benzolsulfamid (Widman, O.) 758.
— harnstoff (van der Zande, K. H. M.) 125.
Dipyridyl (Blau, F.) 450.
Diresorcin, Verh. gg. Äthyljodid (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71.
Disaccharide (Übers.) 545.
Disalicylaldehyd (Bradley, W. P.) 72.
Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol, vierfach hydriertes (Rügheimer, L.) 756.
Dispersionsvermögen der aromatischen Verbb. mit gesättigter Seitenkette (Costa, T.) 783.
Disphenyl-azophenol (Baeyer, A. u. Kochendörfer, E.) 745.
— hydrazophenol (Baeyer, A. u. Kochendörfer, E.) 744.
Dissociation v. Amindämpfen (Burch, G. J. u. Marsh, J. E.) 899.
Dissociationstheorie d. Elektrolyte (Ostwald, W.) 280.
Dissociationswärme d. Elektrolyte (Arrhenius, S.) 434.
Disulfone (Fromm, E.) 647.
Diterpen im Bayöl (Mittmann, O.) 290.
Ditetrahydronaphtyl-benzylharnstoff (Bamberger, E. u. Hellwig, H.) 691.
— disulfoharnstoff (Bamberger, E. u. Baumann, J.) 86.
Dithiosalicylsaures Natron (Lindenborn) 298.
Dithymol (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749.
Ditolyl, Hydrochinon u. Chinon (Brunner, K.) 42.
— amidomethylenphenylendiamin (Moore, J.) 412.
— diacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 453. 455.
— dichinon (Brunner, K.) 42.
— piperazin (Bischoff, C. A.) 452.
— thiocarbamid (Dixon, A. E.) 925.
Di-Verbb. (Übers.) 65.

Doppelhaloidsalze, Natur u. Struktur (Remsen, S.) 281.
Doppelsulfide, Synthese (Brunner, H.) 554.
Dowsongas (Schilling, E.) 111.
Druckröhren (Warren, H. N.) 627.
Düngemittel, Analyse (Internationaler Chemikerkongreſs) 938.
Düngungsverss., exakte (Wagner) 348. — auf freiem Felde u. in Gefäßen (Budrin, P.) 432°.
Dulcit, Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
Dulcitose (Übers.) 730.
Durol, Bildg. (Barbier u. Roux L.) 323. — Einwirk. v. Harnstoffchlorid (Harris jun., E. P.) 286.
— Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 356.
— carbonsäure (Jacobsen, O.) 72. 73.
Dyspepsie d. Phthisiker (Klemperer) 607.

Eau céleste (Joulie, H.) 776.
Ecgonin (Einhorn, A.) 188; (Thoms, H.) 334.
Eichenrindegerbsäure (Schiff, H.) 251.
Eieralbum, Nährwert (Gabriel, S.) 1062. — krystallisiertes, Darst. (Hofmeister, F.) 1050.
Eikonogenentwickler (Bolas, Th.) 957.
Eisen, Best. d. As (v. Reis, M. A.) 379; im Blute (Lapicque, L.) 812; des C (Blum, L.) 512; v. Chrom (Wahlberg, E.; Kosmann, B.) 194; v. Chrom u. Kupfer (Reinhard, C.) 60; durch Elektrolyse (Kohn, Ch. A. u. Woodgate, J.) 55; im Kryolith (Fresenius, R. u. Hintz, E.) 193; in Legierungen (Hogg, T. W.) 61; des Schwefels (v. Reis, M. A.) 191. — maßanalytische Best. (Carnegie, D. J.) 612. — Nachw. kleiner Mengen (Johnstone, A.) 194; in pharmazeutischen Präparaten (Vulpius, G.) 581. — spektrokolorimetrische Best. (Krüss, G. u. Moraht, H.) 808. — Valenz (Übers.) 273.
— bahnwagen, Desinfektion (Canalis, P.) 337.
— bakterien (Übers.) 169.
— chlorid, DD. (Übers.) 273.
— cyanidverbb. (Rammelsberg, C.) 312
— doppelrhodanide (Krüss, G. u. Moraht, H.) 738.
— glanz v. Bom Jesus dos Meiras (Peter August v. Sachsen-Coburg-Gotha) 164. — künstliche Darst. (Übers.) 835; (Bruhns, W.) 887.
— kies, Oxydation (Smith, E. F.) 12.
— natriumsulfid (Brunner, H.) 554.
— oxydhydrat (Hampe, W.) 906.
— oydverbb, Dialysieren (Dieterich, E.) 673.
— reiche Ablagerungen im tierischen Körper (Nasse, H.) 371.
— röhren, verzinkte (Kratter, J.) 96.
Eisensäuerling v. Orahovica (Ludwig, E.) 264. — v. Sočkovac (Ludwig, E.) 265.
Eiterprobe, Vitalis (Brücke, E.) 199.
Eiweiſs, Nachw. durch Salicylsulfosäure (Roch, G.) 703. — vegetabilisches, Ausscheidung aus wss. Lsg. (van der Ploeg, A. Ph., Langen u. Hundhausen) 224*. — Zers. durch anaërobe Spaltpilze (Nencki, M.) 847.
— ammoniak, Best. (Warder, R. B.) 858.
— bedarf d. Menschen (Kumagawa, M.) 146. (Klemperer, G.) 148.
— gärung, die dabei auftretenden Gase (Nencki, M. u. Sieber, N.) 848.
— körper, Äther (Schrötter, H.) 766. — Einw. v. heißem W. (Gabriel, S.) 988. — Nährwert (Gabriel, S.) 1062. — neue Reaktion (Reichl, C.) 380.
— nahrung, Schicksal im Organismus (Neumeister, R.) 294.
— umsatz (Chittenden, R. H.) 1057. — in d. Pflanzen (Loew, O.) 851.
Eklogit, Vorkommen bei Frankenstein (Traube, H.) 163. — aus der Sill (Cathrein, A.) 485.
Elaïn (Benedikt, R. u. Hazura, K.) 818.
Elektrizität, Durchgang durch Gase u. Dämpfe (Natterer, K.) 897.
Elektromotorische Kräfte zwischen Glas u. Amalgamen (Meyer, G.) 578. — v. Ketten mit gemischten Salzlsgg. (Blochmann, G. F. R.) 353.
Elektrolyse (Pellat, H.) 277. — Anw. für die quantitative Analyse (Kohn, Ch. A. u. Woodgate, J.) 54. — Änderungen d. Stromintensität (Piltschikoff, N.) 355. — d. destillierten W. (Duter, E.) 354. — v. Halogenalkalien (Spilker, W. u. Löwe, C.) 830*. — v. Metallsalzlsgg. (v. Klobukow, N.) 623.
Elementaranalyse, Neuerungen (Blau, F.) 697. — Prüfung d. käuflichen Reagenzien (v. Nencki, M.), 377. — flüchtiger Fll. im Sauerstoffstrom (Reichardt, E.) 508.
Elemente, galvanische, mit gemischten Salzlsgg. (Blochmann, G. F. R.) 353; inkonstante (Warburg) 577.
Elemiöl (Wallach, O.) 183.
Eleonorit aus Arkansas (König, G. A.) 888.
Emaille, orientalische, auf Ziegeln (Boeck, J.) 527.
Entglasung, Einfl. d. Thonerde (Weber, R.) 947.
Ephedrin (Übers.) 66.
Epichlorhydrin, Einw. v. Na (Bigot) 119. — Polymerisation (Grimaux) 119. — Siedep. (Bigot) 119.
Epidemien, Verbreitung durch Milch (Lässig, H.) 153.
Erbse, Bedeutung d. Wurzelknöllchen (Prazmowski, A.) 852.
Erden, seltene (Crookes, W.) 20.

Erdnufsöl (Hazura, K. u. Grüssner, A.) 317. — Nachw. im Leberthran (Bishop, V.) 946.
Ergosterin (Übers.) 66.
Ernährung, intracelluläre (Duclaux) 45.
Eruptivgesteine, Wachstum v. Krystallen nach Erstarrung (Judd, J. W.) 566. — des Allgäu (Reiser, K. A.) 1067.
Erwärmungsapp. für Beobachtungen am Mikroskop (Brünée) 676.
Erythrit, Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25; v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787.
Erythroglucins. (Übers.) 782.
Erythrose (Übers.) 545. 781.
Erzlagerstätten, norwegische (Vogt, J. H. L.) 936.
Eschscholtzia californica (Reuter, L.) 582.
Eselmilch, Konst. (Béchamp) 298.
Eseridin (Übers.) 66.
Essig, Bestimm. d. freien Weins. (Jolles, A.) 944.
— säureacetopropylester (Lipp, A.) 24.
— säuregärung, Einw. d. künstlichen Magensaftes (Cohn, F. O.) 457.
Ester d. Oxalsäurereihe, spezifische Volume (Wiens, A.) 909.
Eucalyptushonig (Maquenne) 494; (Reuter, L.) 582. 911.
Eugenol im Bayöl (Mittmann, O.) 290.
Eurbodine (Übers.) 5.
Eukryptit, Konst. (Becker, G. F.) 554.
Eulyt (Ciamician, G. u. Zatti, C.) 118.
Euter-entzündungen d. Rindviehes (Hess, E., Schaffer, F. und Bondzynski, S.) 807.
— tuberkulose (Storch, V.) 1060.
Euxanthon, Synthese (Graebe, C.) 182.
— gruppe (Phomina, E.) 762.
Exalgin, Unterschied v. Strychnin (Jouisse) 816.
Exsikkator (Franke, B.) 628.
Extractum Malti (Söldner, F.) 560.
Extrakte, Darst. (Vée, A.) 560; durch Kälte (Balland) 560. — pharmazeutische, Best. d. Alkaloidgehaltes (Schneider, A.) 999. — Unters. (Schneider, A.) 581.
Extraktionsapp, verbesserter Soxhlet'scher Lewkowitsch, J.) 8. 306. — mit Probenehmer (Hertkorn, J.) 632.

Fäkalien als Dünger (Kellner, O. u. Mori, Y.) 982.
Färben, Theorie (Knecht, E. u. Appleyard, J. R.) 222.
Fäulnis (Hempel, W.) 885. — Abscheidung v. freiem N (Übers.) 225. — v. Leichen, Verhütung 979.
— bacillus (Schrank, J.) 463.
Farbe d. Pflanzen, Beziehungen zu d. Reichtume d. Bodens an Nährstoffen (Ville, G.) 693.
Farbenindustrie, Fortschritte (Erdmann, H.) 248*.
Farbholzextrakte (Siebold, L.) 220.
Farbstoff, arsenhaltiger, in Kerzen (Lowe, W. F.) 96. — gelber, bei Schmetterlingen (Hopkins, F. G.) 469.
Farbstoffe, beizenfärbende (v. Kostanecki, St.) 84. — blaue, direkt färbende, aus einer neuen Naphtoldisulfos. (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 352*. — blaue, aus substituierten Diaminen u. Nitrosokörpern (Durand, L., Huguenin & Co.) 832*. — aus Chinolyldiphenylmethan (Noelting, E.) 794. — Darst. aus Naphtylaminmonosulfos. (Aktiengesellsch. f. Anilinfabr. u. Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 720*. — Darst. aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 352*. — Darst. aus Tolidin u. α-Amidonaphtalin-ε-Disulfos. (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation 64*. — fremde, Erkennung (Hilger, A.) 200; im Weine, Nachw. (Hasterlik, A.) 705. — gelbe bis braune (Bedford, Ch. S.) 431*. — gelbe bis braunrote direkt färbende, aus Bismarckbraun (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 350*. — Nachw. im Weine (Sostegni, L.) 616. — schwefelhaltige (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning; Badische Anilin- und Sodafabrik) 431*. — Synthesen d. Indamin- u. Thiodiphenylamingruppe (Bernthsen, A.) 75. — aus d. Tetrabenzyläther d. Benzidins (Colson, A.) 134. — aus Triphenylmethan (Noelting, E.) 793. — d. Triphenylmethangruppe (Nölting, E.) 916. — Verbreitung in d. Pflanzenwelt (Schär, E.) 144. — Widerstand gg. d. Licht (Joffre, J.) 110. —
Fasern, elastische, Histologie u. Chemie (Ewald, A.) 798.
Federn, Färben (Erdmann, H.) 431*.
Feldspat, Düngungsverss. (Nilson, L. F.) 983.
Fermente d. Blutgerinnung (Fick, A.) 456. — Diastatische, Einfl. d. Kohlens. (Ebstein, W.) 1028. - invertierende, im tierischen Organismus (Manfredi, L., Boccardi, G. u. v. Jappelli, G.) 463.
Fermentwrkg. (Loew, O.) 852.
Ferricyanide, Nachw. u. Trennung (Wells. J. S. C. u. Vulte, H. T.) 699.
Ferricyankalium (Kassner, G.) 906. - Anw. (Kassner, G.) 840.
Ferrihydrat (Hampe, W.) 906.
Ferrochrom (Busek, R.) 419.
Ferrocyan, Best. in gebrauchter Gasreinigungsmasse (Knublauch, O.) 211. 513. — Gewinnung a. gebrauchten Gasreinigungsmassen (Esop, J. V.) 124.

Ferrocyanide, Nachw. u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 699.
Ferrocyankalium, Fabrikation (Readman, J. B.) 1001.
Ferrohydrat, krystallisiertes (de Schulten, A.) 555.
Ferrum dialysatum (Kranzfeld, J. J.) 342.
— phospho-citricum crystall. (Lecerf)
— reductum (Beckurts, H.) 541.
Fett, Best. in d. Buttermilch (Sebelien, J.) 204; in geronnener Milch (Kühn, M.) 303; in d. Milch (Vieht, P.) 203; (Reitmair, O.) 204; (Klein, J.) 205; (Fleischmann, W.) 817. — Spaltung in d. Geweben (Lüdy, E.) 295.
Fette, Analyse (Muter, J., u. de Koninck, L. L.) 384. — Best. d. Schmelzpunktes (Kohlmann, B.) 808. — feste, Prüfung (Taffe, H.) 719; d. Tier- und Pflanzenreiches (Benedikt, R. u. Hazura, K.) 318. — Nachw. v. Baumwollsamenöl (Leone, T.) 515. — Ranzidität (Stockmeier) 1031. — spez. Gew. (Crampton, C. A.) 119. — Unters. (Thörner, W.) 205; (Schädler) 861.
Fettgewebe, normales menschliches, mikrochemische Reaktion (Steyerthal, A.) 509.
Fettsäureglyceride, Beständigkeit (Warren, Th. T. P. B.) 402.
Fettsäuren, Best. in der Butter (Johnstone, B. W.) 205; (Richmond, H. D.) 518; (Salvatori, S.) 387. — ungesättigte (Hazura, K.) 490; Oxydation durch Kaliumpermanganat (Grüssner, A. u. Hazura, K.) 25. — flüchtige, d. Butter u. d. Käses (Dangers G.) 716. — freie, Vork. in d. Geweben (Lüdy, E.) 295. — Wrkgg. im Tierkörper (Munk, J.) 376.
Fibrin, Einw. v. heifsem W. (Gabriel, S.) 988.
— ferment (Bonne, G.) 371.
Fibrolith v. Diamantine (Peter August v. Sachsen-Coburg) 1069.
Fichtelit, Natur (Bamberger, E.) 668.
Fichtenharz, Einw. v. Schwefel (Morris, G. H.) 189.
Filixsäure, Konst. (Schiff, H.) 913.
Filtration (Fessenden, R. A.) 624.
Filtrierpapier, Färbung durch CNSH (Parenti, C.) 196.
Flaveanwasserstoff, Darst. (Anschütz, R.) 1025.
Fleisch, Konservierung (Hempel, W.) 885.
— extrakte, Unterss. (Böttcher, H.) 1031.
— gemüsekonserven, Zus. (Thal, R.) 804.
— konserven, Zus. (Thal, R.) 804.
— milchsäure (Nencki, M. u. Sieber, N.) 849.
Flinkit (Hamberg, A.) 477.
Flora dermatologica (Unna, G. P.) 261. 599; (Unna, P. G. und Tommasoli, P.) 458.
Flüssigkeiten, Ausdehnung (Pickering, S. U.) 11.
Fluor, Verbindungswärme mit Wasserstoff (Berthelot u. Moissan) 550.
— naphtaline (Ekbom, A. u. Mauzelius, R.) 449.
— naphtalinsulfos. (Mauzelius R.) 449.
wasserstoff, DD. (Übers.) 273.
Fluoride, Neutralisationswärme (Petersen, E.) 898.
Flufsspat (Kunz, G. F.) 479; (König, G. A.) 889.
Flufsverunreinigungen als Ursache d. Sterblichkeit (Bernheim) 544.
Formaldehyd, antiseptische Wrkgg. (Buchner u. Segall) 460. — Best. (Lösekann, G.) 303; durch Titrieren mit Ammoniak (Eschweiler, W.) 707. — Verb. in Stärke (Bokorny, Th.) 292.
Formamidotoluyls. (v. Niementowski, S.) 332.
Formose (Übers.) 545. 782.
Formylantipyrin (Pellizari, G.) 330.
Franceïne (Übers.) 6.
Francolit (Solly, H. u. Robinson, H.) 933.
Franklinit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Frauenmilch, Konst. (Béchamp) 293.
Friktionszündung (Mayer, J.) 224°.
Fruchtzucker (Übers.) 545. 728.
Fuchsin, Bildungsbedingungen (Noelting, E.) 793.
Fucusol (Maquenne) 867.
Fugugift (Takahashi, D. u. Inoko, Y.) 606.
Fumaroide Form (Übers.) 3.
Fumarsäure, Isomerie (Anschütz, R.) 1018.
— Wärmevert. (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— äther, Einw. d. Methylamins (Körner u. Menozzi) 491.
— methylester, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 552.
Furfuräthylaldehyd (Maquenne) 868.
Furfurolverbb., Beziehungen zu d. Zuckerarten (Maquenne) 868.
Fuselöl, Nachw. u. Best. in Trinkbranntweinen (Windisch, C.) 207.
Futter, Zubereitung (Moore, H. F.) 432°.
— mittel, Analyse (Internation. Chemikerkongrefs) 938. — Analyse (Petermann, A.) 1037.
— saft d. Bienen (v. Planta, A.) 294.
— stoffe, Zus. u. Verdaulichkeit (Jordan, W. A., Bartlett, J. M. u. Merill, L. H.) 160.

Gärung, alkoholische, der Milch (Martinand) 258. — schleimige (Kramer, E.) 844. — mit verschiedenen Hefen (Martinand) 259.
Gärungen, reine (Frankland, P. F., Frankland, G. C. u. Fox, J. J.) 1027. — im Magen (Minkowski, O.) 151.
Gärungs-dispepsien (Escherich, Th.) 585.

Gärungs-milchsäure(Nencki, M. u. Sieber, N.) 849.
— prodd., Einw. d. Kohlens. (Lindet, L.) 598.
Gärversuche (Windisch, W.) 954.
Gahnit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Galaktan (Übers.) 66.
Galakto-diamidobenzoës. (Übers.) 730.
— diamidobenzol (Übers.) 730.
Galaktosazon (Übers.) 730.
Galaktose (Übers.) 545. 729. 836. — Benzoylverbb. (Skraup, Z. A.) 443. — Best. (Steiger, E.) 520. — Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25. — fünffach acetylierte (Erwig, E. u. Königs, W.) 748. — Molekulargewicht (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 122.
— anilid (Übers.) 730.
— carbons. (Übers.) 730.
— phenylhydrazon (Übers.) 730.
— toluidid (Übers.) 730.
Galaktoson (Übers.) 730.
Galle, Farbenlehre (Haycraft, J. B. u. Scofield, H.) 695. 1053. — Nachw. im Harn (Oliver) 380.
Gallium, Valenz (Übers.) 278.
— chlorid, Formel (Übers.) 273.
Gallussäure (Etti, C.) 872. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— phenylhydrazid (Fischer, E. u. Passmore, F.) 1045.
Galmei, Vorkommen auf sekundärer Lagerstätte (Bartonec, F.) 162.
Gas-abschluſs, selbstthätiger, nach bestimmten Zeiträumen (Hertkorn, J.) 1011.
— analyse, Anw. d. Kaolinkugeln (Bunge, N.) 698. — technische (Winkler, C.) 190.
— austausch bei d. submersen Wasserpflanzen (Devaux, H.) 1052.
— badeöfen, gesundheitliche Gefahren (Roller, C.) 803.
— brenner, neue (Gröger, M.) 305. — mit Vorrichtung zum automatischen Verlöschen (Luzi, W.) 230.
— entwickelungsapp. für Fll. (Thiele, J.) 628; (Thompson, E.) 1010. — mit kontinuierlichem Abfluſs (Breyer, Th.) 627.
— gebläse (Lange, M.) 115.
— hahn mit automatisch wirkendem Abschluſs (MacCay, L. W.) 628.
— leitungsröhren, Einführung in Flaschen mit engem Halse (Kleinstück, O.) 839.
— reinigungsmasse, Best. d. Ferrocyans (Knublauch, O.) 211. — gebrauchte, Best. d. Ferrocyans (Knublauch, O.) 513.
— sperrwasser, Schädlichkeit für Fische (Kämmerer, H.) 1030.
— wechsel d. Menschen, Einfl. d. Abkühlung (Löwy, A.) 880. — v. Pflanzen (Engelmann, Th. W.) 145.
Gase, Absorption in Gemischen v. Alkohol u. W. (Lubarsch, O.) 277. — Durchgang durch d. Pflanzen (Wiesner, J. u. Molisch, H.) 850.
Gebläse, verbessertes (Lange, M.) 115.
— apparat, elektrischer (Dieterich, E.) 539.
Gefrierpunkt d. Benzols, Erniedrigung durch Alkohole (Paternò, E.) 286.
— erniedrigung, App. zur Best. derselben (v. Klobukow, N.) 621. — Beziehung zu d. osmotischen Druck u. d. Leitungsfähigkeit (Reicher, L. Th.) 176. — von Legierungen (Tamman, G.) 15. — (Übers.) 273.
Gefriertemperaturen (Pickering, S. U.) 393.
Gehirnzucker, Identität mit Galaktose (Thierfelder, H.) 1023.
Geisererscheinungen, Darst. (Petersen, J.) 892.
Gelatine, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23. — Nährwert (Gabriel, S.) 1062.
Gelbholzextrakt, Einw. v. Disazoverbb. (Bedford, Ch. S.) 431*.
Gemüsekonserven, Zus. (Stift, A.) 806.
Genuſsmittel, Konservierung durch SO_2 (Pfeiffer, L.) 300. — Unters. (Jolles, M.) 464. — Verfälschungen (Hanausek, T. F.) 302.
Geologie d. südlichen Rhön (Lenk, H.) 935.
Geologische Beobachtungen im Altvatergebirge (Becke, F. u. Schuster, M.) 935.
Gerbsäuren (Etti, C.) 871.
Gerbstoff, Best. mit Chamäleon (Gantter, F.) 945; im Sumachextrakt (Fölsing) 208; im Thee (White, J. T.) 208. — Physiologie (Reinitzer, F.) 292. — d. Weidenrinde, Einw. v. Luft u. Wärme (Sonne, W. u. Kutscher, F.) 819.
Gerinnungsfermente (Fick, A.) 456.
Gerste, Düngungsverss. (Thoma, G.) 432*. — mehlige u. glasige (Just, L. u. Heine, H.) 955. — verschiedene Beschaffenheit d. Mehlkörpers (Adamez, J.) 153.
Gesetz, periodisches (Brauner, B.) 238. 397. 634.
Gesteine, paläologische, d. Fichtelgebirges (v. Raumer, E.) 484. — d. „Maures" (Le Verrier, U.) 263. — d. Umgebung v. Lanmeur (Barrois, Ch.) 890.
— umbildgg., mechanische (Steinmann) 577.
Gewicht, spez., Bestimmung mittels d. Volta'schen Wage (Gore, G.) 176. — v. Früchten u. Wurzeln, Best. (Bailhache u. Commelin) 697. — v. löslichen Salzen, Best. (Retgers, J. W.) 733.
Gewürz nelken, künstliche (Hanausek, T. F.) 302.
— unters. (Unger, H.) 218.
Giftquelle (Ludwig, E.) 264.
Gismondin (Goldschmidt, V.) 660.
Gläser, Analyse (Lindo, D.) 379. — rote, Fabrikation (Guignot, Ch. E. u. Magne, L.) 822.

Glas, Einfl. d. Thonerde auf d. Entglasung (Weber, R.) 947; d. Zus. auf d. Eigenschaften (Weber, R.) 617. — elektrolytische Leitung (Warburg) 577. — Einw. d. Chloralhydrat (Reuter, L.) 562. — Löslichkeit d. Sulfide (Zsigmondy, R.) 418. — Verhalten zu alkoholischen u. ätherischen Fll. (Weber, R.) 563.
— flaschen (Reynolds, R.) 1009.
— flufs (Fouqué, F.) 418.
Glasuren, bleifreie (Bächer, G.) 474.
Gleichgewicht, chemisches, in verd. Legg. (Pagliani, S.) 355. 732. — in verdünnten gelösten Systemen (Pagliani, S.) 176.
— bedingungen zwischen Verbb. v. W. mit Salzen (Roozeboom, H. B. W.) 898.
Gletscherspuren im Schwarzwalde (Platz, Ph.) 675.
Glimmer, künstl. Darst. (Übers.) 834.
Globulin, Best. in Asciteafll. (Fichtner) 371.
Glutarsäure (Wislicenus, J.) 666. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— nitril, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 136.
Glutinsäure (Übers.) 66.
Glycerin (Ritsert, E.) 990. — Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Best. als Nitroglycerin (Dickmann, F.) 997; in Rohglycerinen (Lewkowitsch, J.) 217; in Süfsweinen (Haas, B.) 816; im Wein (Moritz, J.) 206; in Wein u. Bier (v. Toerring, H. Graf) 384. — Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
Glycerose (Übers.) 781.
Glycerin, Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. und Morawski, Th.) 787.
Glykodiamido-benzoës. (Übers.) 727.
— benzol (Übers.) 548. 727.
— toluol (Übers.) 727.
Glykogen, Schwund bei der Totenstarre (Böhm, R.) 882. — Veränderungen in d. Muskeln bei d. Ermüdung (Molinari, A.) 372. — Verschwinden in d. Leber (Aducco) 373.
Glykons. (Übers.) 727. — Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 672. 680.
— anilid (Fischer, E. u. Passmore, F.) 1046.
— phenylhydrazid (Fischer, E. u. Passmore, F.) 1046.
Glykose, Best. mit Kupferlsg. (Soldaini, E.) 389.
Glykosen (Übers.) 545. — Konst. (Übers.) 546.
Glykoside, Wirk. a. d. Organismus (Quinquaud) 376. — in Droguen (Nienhaus) 768.
Glykoson (Übers.) 547. 726. 836.
— methylphenylhydrazon (Übers.) 726.
Glykoxalinbasen (Radziszewski) 985.
Glykurons. (Übers.) 728.
Glyoxalin, isomeres (Buchner, E.) 681.
Gmelinit aus d. Venetianischen (Negri, G. B.) 933.
Gneisgesteine, eruptive (Lossen, K. A.) 488.
Gold, Atomgewicht (Mallet, J. W.) 244. — Einw. von Si (Warren, H. N.) 284. — Gewinnung (The Cassel Gold Extracting Company Limited) 231*.
— erze, schwer zu verhüttende (Pollok, J. H.) 419.
— erzgänge v. Svartdal (Vogt, J. H. L.) 936.
— firnis 427.
— kupferaluminiumlegierung (Lazard, P. u. Daniel, L. E.) 831*.
Gossypose (Übers.) 65.
Graminin (Übers.) 65. 66. — Molekulargewicht (Ekstrand, A. G. u. Mauzelius, R.) 444.
Granatkrystalle v. Monzoni (Cathrein, A.) 262.
— gneis bei Gadernheim (Greim, G.) 165.
Granit d. Fichtelgebirges (Böttiger, A.) 488.
Granit-gneise (Klemm, G.) 1064.
— schiefer bei Gadernheim (Greim, G.) 165.
Grisoutit (Braive, E.) 960.
Grossular, flächenreicher, v. Le Selle (Cathrein, A.) 263
Grubengas, Absaugen auf d. Königsgrube im Wurmreviere (Brenner) 224*.
Grün, unlösliches (Bernthsen, A.) 76.
Grünfutter, Konservierung mittels Schwefelkohlenstoff (Gretél, A.) 432*.
— stoffe (König, J.) 349.
Grundwässer, Entstehung (Volger, A.) 676.
Guafin (Übers.) 66.
Guajakol, jodiertes (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749. — schnelle Unterscheidung v. Kreosot (Karpow) 344.
Guanidin, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321.
Gummi arabicum, Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787. — Molekulargewicht (Gladstone, J. H. u. Hibbert, W.) 189.
Gummiharzausscheidungen aus Araucarien (Heckel, E. und Schlagdenhauffen, F.) 595.
Gufseisen, Best. d. Siliciums (Jones, C.) 512.
Gufsstahl, englischer, das Löten 420.
Gyrolith, neues Vorkommen (Clarke, F. W.) 664.

Haare, Färben (Erdmann, H.) 431*.
Hämatoporphyrin (Nencki, M. u. Rotschy, A.) 797.
Hämoglobin, krystallisiertes, verbesserte Darst. (Mayet) 468. — Reduktion im Herzen (Handler, S.) 853.
Härte d. W., Best. mit Seifenlsg. (Waller, E.) 191; (Nelson, F. E.) 808.
Hafer, Düngungsverss. (Thoms, G.) 432*.
Halborthoxalather (Anschütz, R.) 1020.
Halloysit v. Estrada Velha (Peter August v. Sachsen-Coburg) 1069.

Halogene, Verdrängung durch Sauerstoff (Berthelot) 902. 903.
Halogenquecksilberss. (Neumann, G.) 316.
Halosilikate (Goldschmidt, V.) 660.
Handelssalicylss., Verunreinig. (Fischer, B.) 198.
Handseparator, de Laval's (Lüdecke, C.) 153.
Harn, Analyse in d. Praxis (Schweissinger, O.) 515. Auftreten v. Benzamid (Cohn, R.) 1056. — Best. d. Harns. (Salkowski, E.) 515; d. Harns. (Camerer, W.) 817. — Nachw. d. Galle (Oliver) 380; von Quecksilber (Brugnatelli, E.) 614; von Zucker (Werner) 812; d. Zuckers mit Fehling'schen Pastillen (Boymond, M.) 381.
Harne, normale u. pathologische, Nachw. v. Harns. (Pott, R.) 382.
Harngift (Stadthagen, M.) 149.
Harnsäureausscheidung (Salkowski, E.) 695; bei verschied. Nahrung (Schultze, E.) 374. — Best. nach Fokker-Salkowsky (Pott, R.) 382; im Harn (Salkowski, E.) 515; im menschlichen Harn (Camerer, W.) 817. — Entstehung im Säugetierorganismus (Horbaczewski, J.) 869. — Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 322. — Synthese (Philipps, S. E.) 179.
Harnstoff, aldehydische Kondensationsprodd. (Lüdy, E.) 321. — Ausscheidung bei verschiedener Nahrung (Schultze, E.) 374. — Best. (Fowler) 515; im Blute u. in d. Muskeln (Gréhant u. Quinquaud) 208; nach d. Knop-Hüfner'schen Methode (Luther, R.) 208. — Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 321. — Nachweis (Lüdy, E.) 321. — Ursprung im tier. Organismus (Coppola, F.) 375.
— chlorid, Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Ggw. v. Aluminiumchlorid (Harris jun., E. P.) 285.
Harnzucker, Nachw. (Curtmann, O.) 199; durch Phenylhydrazin (Studer, B.) 198.
Harz, Nachw. (Morawski, Th.) 199. — v. Myoporum Platycarpum (Maiden, J. H.) 1051. — d. Pinus Abies, Öl (Kurilow, B.) 985.
Harzöl, Nachw. (Morawski, Th.) 199.
Haut, Färbung durch CNSH (Parenti, C.) 197.
— fett, menschliches (Santi, A.) 695.
Heber für Säuren (Bode, F.) 837.
Hefe, Gärthätigkeit, Einfl. der CO_2 (Holm, J. Ch.) 457. (Foth, G.) 843. — Prüfung auf Gärkraft (Will, H.) 1028. — reduzierender Bestandteil (Griesmayer, V.) 29. — Zuckerbild. u. Fermentation (Salkowsky, E.) 259. — siehe: Bierhefe.
— bereitung, tote Punkte (Delbrück) 950. — tote Punkte (Schneider-Nedlitz, A.; Brauer, J. E.) 1004.
Hefenrasse (Delbrück) 951.
Heidelbeere, Entw. der Frucht (Omeis, Th.) 598.
Heidelbeersaft, Gärung (Omeis, Th.) 598.
Heifsluftmotor (Christ, G.) 1009.
Heizungsanlagen, Beurteilung (F.) 221. 222.
Helianthus tuberosus, Keimung d. Knollen (Green, J. R.) 850.
Hemipins. (Kerstein, W.) 91.
Heptamethyldihydropyridin (Anderlini, F.) 594.
Heptoylheptylsäureäthyläther (Hamonet, J.) 787.
Heptylbenzylcyanid (Rossolymo, A.) 78.
Hercynit, künstl. Darst. (Übers.) 834.
Herniaria, Bestandteile (Barth, L. u. Herzig, J.) 50.
Hexa-chlorketohydronaphtalin (Zincke, Th.) 84.
— chlortriketohexylen (Zincke, Th. und Kegel, O.) 364.
— hydrophtals., Krystallform (Muthmann, W. u. Ramsay, W.) 650.
— methylbenzol (Jacobsen, O.) 72. — Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 356.
— methylphloroglucin (Margulies, O.) 445.
Hexylbenzylcyanid (Rossolymo, A.) 78.
Hippuroflavin (Übers.) 66.
Hippursäureester, Einw. v. Natriumäthylat (Rügheimer, L.) 756.
Hippurylhippurs. (Rügheimer, L.) 756.
Histon (Kossel, A.) 50.
Höllensteinlsgg., desinfizierende Wirk. (Jerosch, G.) 459.
Hohe-Haide-Kammzug, Mährischer (von Camerländer, C.) 1068.
Hohofengicht 224°.
Holz, Farbenreaktionen u. Aldehydnatur (Nickel, E.) 197.
Holz, fossiles (Müller, A.) 895. — Verhalt. gg. erhöhte Temperatur (Tauss, H.) 444. — d. Rotbuche (Hartig, R. u. Weber, R.) 370.
— gummi (Wheeler, H. J. u. Tollens, B.) 789.
— schliff, quantitative Best. im Papier (Goddefroy, R.) 218.
— stoff, neues Reagens (Kegler, R.) 941.
— zucker (Übers.) 545. 781; (Wheeler, H. J. u. Tollens, B.) 789.
Homo-anthranils., Derivv. (v. Niementowski, S.) 331.
— benzenyl-äthoxim (Schubart, L. H.) 923.
— — amidoxim (Schubart, L. H.) 923.
— — azoximacetäthenyl (Schubart, L. H.) 923.
— — azoximäthenyl (Schubart, L. H.) 923.
— — amidoximkohlensäureäthylester (Schubart, L. H.) 923.
— — azoximpropenylcarbons. (Schubart, L. H.) 923.
— — imidoximcarbonyl (Schubart, L. H.) 923.

Homo-benzenyl-phenylthiouramidoxim (Schubart, L. H.) 923.
— — uramidoxim (Schubart, L. H.) 923.
— betaïnplatinchlorid, Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
— isatos. (Niementowski, S. u. Rozański, B.) 502.
— pterocarpin (Cazeneuve, P. u. Hugounenq, L.) 91.
— terephtal-amins. (Mellinghoff, W.) 915.
— — isoamins. (Mellinghoff, W.) 915.
— — säure (Mellinghoff, W.) 914. 915.
— — säureamid (Mellinghoff, W.) 915.
Honig, alkoholische Gärung (Gastine, G.) 956. — unvergärbare rechtsdrehende Bestandteile (v. Raumer, E.) 1029.
Hopfen, Best. d. Lupulins (Reinitzer, F.) 714.
— drüsen, Extrakt- und Aschengehalt (Keller, H.) 955.
— reben, Wachstum (Kraus, C.) 352°.
Hornblendeschiefer (Mac Mahon, C. A.) 566.
Hühner, epidemische Krankheit durch einen Bacillus (Klein, E.) 47.
Hühnerei, Fäulnis (Schrank, J.) 463.
Hydantoin, Bildungsweise (Anschütz, R.) 1024.
Hydracetin, Anwendung (Oestreicher) 602.
Hydrangin (Schrötter) 333.
Hydrargyrum benzoicum (Kranzfeld, J. J.) 342.
— benzoicum oxydatum (Lieventhal, E.) 343. — oleïnum (Vulpius, G.) 581.
Hydrastal (Freund, M.) 765.
Hydrastin (Übers.) 66; (Kerstein, W.) 91; (Freund, M.) 574. 764; (Freund, M. u. Lachmann, S.) 763.
— äthyljodid, Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
Hydrastinin (Übers.) 66; (Kerstein, W.) 91; (Freund, M.) 574. 764; (Freund, M. und Lachmann, S.) 763.
— säure (Freund, M. und Lachmann, S.) 763.
Hydrastisalkaloide (Schmidt, E.) 579.
Hydrastsäure (Freund, M.) 575; (Freund, M. und Lachmann, S.) 763.
Hydrazine, aromatische, unsymmetrische sekundäre (Michaelis, A. u. Claessen, C.) 757. — Einw. v. Chloroform und alkoholischem Kali (Ruhemann, S.) 78.
Hydrazin-harnstoff (v. Brüning, G.) 591.
— verbb., Darst. (Curtius, Th.) 719*.
Hydrazon d. schwefligen Säure (Michaelis, A.) 669.
Hydrazone (Übers.) 6. 546. — Reduktion (Tafel, J.) 447.
Hydrazoxime (Übers.) 6.
Hydrierungsstudien in d. aromat. Reihe (Bamberger, E.) 573.
Hydrindenderivv., Synthese (Wislicenus, W. u. Kötzle, A.) 182.
Hydrindon (Gabriel, S. u. Hausmann, J.) 680; (Hausmann, J.) 680.
Hydro-benzol, Einw. organischer Säuren (Alberski, St.) 985.
— berberinäthyltrijodid, Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
— boracit (Ochsenius, C.) 892.
— carbostyrilbenzcarbonsäure (Widman, O.) 684.
— cerussit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
— chelidonsäure (Volhard, J.) 650.
— chinolin, Bildung (v. Miller, W. und Kinkelin, F.) 501.
— chinon, Verh. gegen Äthyljodid (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71. — als Entwickler (Baltin, P.) 534; (Thomas) 111.
— — dibenzoat (Hinsberg, O. und v. Udrańszky, L.) 1026.
— berberin (Schmidt, E.) 579. — Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
— naphtochinoline, physiologische Wirkg. (Stern, R.) 465.
— naphtylamin (Bamberger, E. u. Hoskyns-Abrahall, J.) 85; physiologische Wirkg. (Stern, R.) 465.
— silikate (Goldschmidt, V.) 660. — tolu-chinon (Brunner, K.) 42; (Kehrmann, F. u. Brasch, R.) 42.
— tridecyllutidindicarbonsäureäthylester (Kraft, F. u. Mai, J.) 441.
— zimmtcarbonsäure (Gabriel, S. u. Hausmann, J.) 680; (Widman, O.) 684.
Hydroxamsäuren d. Fettreihe (Hoffmann, C.) 1047.
Hydroxycamphocarbonsäure (Haller, A.) 367.
Hydroxylamin (Lewin, L.; Falk, F.) 604. — Alkylderivv. (Behrend, R.) 253. — amidartige Derivv. (Lossen, W.) 253. — narkotische Wirkg. (Binz, C.) 1060. — Reaktionen (Fischer, E.) 686.
Hydroxylthioharnstoffe (Tiemann, F.) 687.
Hygienische Unterss., Anleitung (Schulz, O.) 981.
Hygrin (Thoms, H.) 334; (Giesel, F.) 997.
Hygrophyllite (Goldschmidt, V.) 662.
Hypogäsäure (Hazura, K. und Grüssner, A.) 317.
Hyponitrite (Maquenne) 240. — Bildungswärme (Berthelot) 239.
Hypophosphite, Wertbest. (Moerk, F.) 553.
Hyposantonin (Grassi-Cristaldi, G.) 597.
Hyposulfite, Einw. d. Säuren (Berthelot) 17. — Einw. v. Säuren (Berthelot) 310.
Hystazarin (Übers.) 66.

Ichthyol (Lange, M.) 343.
Ichthiotoxicum (Mosso, U.) 605.
Imidazole (Übers.) 5.
Iminanhydride d. Pyrrol- u. Indolcarbonsäuren, Molekulargröfse (Magnanini, G.) 912.
Imperialin (Übers.) 66.
Indamine, Darst. (Lellmann, E.) 228*.

Inden (Übers.) 4.
— derivv. (Hausmann, J.) 969. — Synthese (v. Miller, W. u. Rhode, G.) 657.
Indigo, Wertbest (König, M.) 217.
Indigotin, Best. f. Handelszwecke (Owen, F. A.) 217.
Indium, Valenz (Übers.) 273.
Indol, Derivv. (Ciamician, G. u. Zatti, C.) 762. — Gewinnung aus Phenylglykokoll (Mauthner, J. u. Suida, W.) 325.
— carbonsäuren, Iminanhydride (Magnanini, G.) 121.
Indole, Nitroderivv. (Zatti, C.) 140. — phenylierte (Ince, W. H.) 658.
Indophenole, Darst. (Lellmann, E.) 223.*
Indophenol-Indigo-Küpe, gemischte (Kertész, A.) 271; (Nölting, E.) 272.
Industrieanlagen, Gutachten (Gintl, W.) 94.
Infektionen, Begünstigung durch Mikroben (Roger, G. H.) 461. — sterilisierte und nichtsterilisierte (Marpmann) 843.
Inosit, Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
Insektenpulver (Unger) 769.
Inspirationsluft, Kohlensäuregehalt (Lehmann, K. B.) 373.
Inulin, Einw. von PbO_2 (Gläser, M. und Morawski, Th.) 787. — Molekulargewicht (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 122. — in d. Blütenköpfen gewisser Kompositen (Daniel, L.) 443.
Invertzucker (Übers.) 729. — Ermittelung in Prodd. d. Zuckerfabrikation (Hiller, E.) 709. — Fabrikation (Herzfeld, A.; Tummeley, E. u. Vier, O.) 827.
Ionen, elektromotorische Wirksamkeit (Nernst, W.) 782. — Geschwindigkeit (Weber, C. L.) 731.
Irisin, Molekulargewicht (Ekstrand, A. G. u. Mauzelius, R.) 444.
Isatosäure, Synthese (Niementowski, S. u. Rozański, B.) 501.
Isatropasäure (Thoms, H.) 334.
Isatropylcocaïn (Thoms, H.) 334. — physiologische Wirkung (Falkson, G.) 1057.
Iso-amylphenylhydrazin (Philips, B.) 411.
— apiol, Best. des Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
— bernsteinsäuremethyläther (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 360.
— butylchlorid, Darst. (Malbot, H.) 439.
— butyl-chlorid, Dissociation (Freund) 985.
— — jodid, Darst. (Malbot, H.) 439.
— — phenylhydrazin (Philips, B.) 410.
— butylencyanid (Hell, C. und Rothberg, M.) 438.
— camphole, Rotationsvermögen (Haller, A.) 413.
— carbopyrotritarsäure (Übers.) 66.
— dibutylen, Verbrennungswärmen (Malbot, H.) 904.
— dinitroglykoluril (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 361.
Iso-dioxybehensäure (Grüssner, A. u. Hazura, K.) 25.
— dulcit (Übers.) 65. 545. 779. — Oxydation durch Salpeters. (Will, W. und Peters, C.) 404).
— euxanthon, Konst. (Arbenz, C.) 73.
— glykosamin (Übers.) 728.
— hyposantonin (Grassi-Cristaldi, G.) 597.
— malsäure (Übers.) 65.
— morphie, verschiedene Arten (Goldschmidt, V.) 659.
— nitroso-galaktose (Übers.) 730.
— — mannose (Übers.) 777.
— propyl-benzoësäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— — malonsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— — phenylhydrazin (Philips, B.) 410.
— terpen (Kurilow, B.) 986.
— thiocyanide (Dixon, A. E.) 78.
— tri-acetylchinid (Erwig, E. u. Königs, W.) 252.
— — butylen, Verbrennungswärme (Malbot, H.) 904.
— — oxystearinsäure (Grüssner, A. und Hazura, K.) 25.
— tropin (Schmidt, E.) 579.
— merie, geometrische (Übers.) 2.
Itaconanilid (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.
Itaconanilsäure (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.
Itaconsäure, Einw. v. Anilin (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.
Itanilidobrenzweinsäureäthyläther (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.

Jahresbericht d. brasilianischen landwirtschaftlichen Reichsversuchsstation (Dafert, F. W.) 773. — d. milchwirtschaftlichen Versuchsstation u. Lehranstalt zu Kiel (Schrodt, M.) 773.
Jambul (Holfert, J.) 1033.
Jatropha Manihot (Wiley, H. W.) 476.
Jequirity (Martin, S.) 855.
Jod, Anwendungsweise (Eymonnet, E.) 156. — Best. durch Eisenchlorid (Reichardt, E.) 511; in organischen Verbb. (Marsh, Ch. W.) 266. — DD. (Übers.) 273. — Nachweis (Seamon, W. H.) 809. — Verhalten im W. (Wernecke) 397.
— absorption, zur Prüfung d. Reinheit ätherischer Öle (Snow, H. W.) 303.
— amidothymol (Kehrmann, F.) 43.
— chinone (Kehrmann, F.) 43. 495.
— naphtalinsulfosäure (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 414; (Mauzelius, R.) 1049.
— nitroanilin (Wender, V.) 132.
— phenolsulfoss. (Kehrmann, F.) 43. 495.
— probe, Ausführung (Kruis, K.; Heinzel-

mann.) 713. — Wichtigkeit in d. Spiritus- u. Preßhefefabrikation (Keller, W.) 212.
Jod, pseudocumol, symmetrisches, Verhalten gg. Schwefels. (Kürzel, C.) 323.
— quelle v. Navioci (Ludwig, E.) 265.
— säure, wasserfreie, Krystallisation (Lescoeur, H.) 18.
— thymochinonmonoxim (Kehrmann, F.) 43.
— thymolsulfosäure (Kehrmann, F.) 43.
— toluchinon (Kehrmann, F.) 43.
— — monoxim (Kehrmann, F.) 43.
— toluhydrochinon (Kehrmann, F.) 43.
— wasserstoff, Vorlesungsversuche (Austen, P. T.) 357. — Zers. durch O. (Berthelot) 903.
Jodide, Einw. d. Schwefels. (Vitali, D.) 398. — Nachw. (Vitali, D.) 398; u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 699.
Jodoform, antiseptischer Wert (de Beurmann) 150. — Leg., Haltbarkeit (Neuss, C.) 542.
Jute, Bleichen (Meesters, O.) 957.
Jute, Nachw. in Leinen- od. Hanfgewebe 523.

Kadmium, Best. im Kadmiumstaube (Minor, W.) 940. — elektrolytische Trennung vom Zink (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 302.
— chromit (Viard, G.) 399.
— oxyd, Dissociation im Cd-dampf (Morse, H. N. u. White jun., J.) 243.
— sulfid, Dissociation (Morse, H. N. u. White jun., J.) 313. — Modifikationen (v. Klobukow, N.) 70.
Kälber, Aufzucht (Zava, A.) 432°.
Käse, flüchtige Fettss. (Dangers, G.) 716. — Reifungsprozeß (Schaffer, F. u. Bondzynski, S.) 844.
— hefe (Beyerinck, M. W.) 461.
— pilze, edle 261.
Kälte, Erzeugung u. Verwendung (Fischer, F.) 832°.
— maschinen (Raydt) 525.
Kaffee, Untersuchungsmethoden u. neue Verfälschungen (Padé, L.) 341.
Kakaoerzeugnisse, Unters. (Verband deutscher Schokoladefabrikanten) 946.
Kaliborit (Feit, W.) 890.
Kalisalze, Ausnutzung (Märcker, M.) 475. — Düngungsverss. (Nilson, L. F.) 983.
Kalisalzschichten im Salzwerk Inowrazlaw (Brunnemann, C.) 475.
Kalium, Siedepunkt (Perman, E. P.) 20. 284.
— chlorat, Wrkg. (Falck, A.) 344.
— chlorid, Elektrolyse (Spilker, W. u. Löwe, C.) 830*.
— jodid, Zers. durch O. (Berthelot) 903.
— metabisulfit, Benennung (V.) 395.
— natriumsulfit (Hartog, P. J.) 397.
— platincyanür, Chloradditionsprod. (Wilm, Th.) 314. 1014.
— sulfit (Hartog, P. J.) 397.
Kalium-vanadinsesquifluorid (Petersen, E.) 402.
— verbb., technische Anw. (Nickel, E.) 823.
Kalk, Abscheidung bei Tieren (Irvine, R. u. Woodhead, G. S.) 469.
— Best. in Erden (Reverdin, F. u. de la Harpe, Ch.) 194; bei Ggw. v. P_2O_5, Fe, Al_2O_3 u. Mn (Reitmair, O.) 302.
— brennereien (Netolitzky, A.) 95.
— mörtel (Lehmann, K. B. u. Nussbaum, Ch.) 94. — in hygienischer Beziehung (Lehmann, K. B. u. Nussbaum, Ch.) 336.
— raffinosat (Beythien, K. u. Tollens, B.) 971.
— spat, Reaktionsgeschwindigkeit (Cesaro, G.) 14.
— stein, mährischer (Gawalowsky, A.) 890. — Bildg. (Steinmann, G.) 1063.
Kalorimetrische Unterss. (Stohmann, F.) 356. 551. 734.
Kammersäure, Desarsenierung (Mac Cay, L. W.) 167.
Kanalisierung v. Altenburg (Renk) 980; d. Residenzstadt Schwerin (Renk) 979.
Kaolin (Goldschmidt, V.) 662.
Kapillaranalyse (Goppelsröder, F.) 52.
Kapillaritätskonstante, Einfl. auf chemische Prozesse (Fuchs, K.) 809.
Karbaminsäure, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 821.
Kartoffel, Anbauverss. (Rambousek, C.) 352°; (v. Eckenbecher, C.) 432°; (Schmidt; Tollinger) 432°.
Kartoffeln, Ammendienste (Müller, A.) 773.
Karyopilit (Hamberg, A.) 476.
Kassave, süße (Wiley, H. W.) 476.
Katalytische Prozesse (Loew, O.) 852.
Kautschuk, Lösungsmittel (Kayser, R.) 430. — Molekulargewicht (Gladstone, J. H. u. Hibbert, W.) 189. 370. — Vulkanisation (Fawsitt, Ch. A.) 223.
— lack, Herst. (Kayser, R.) 430.
Kefyr (Tscheppe, A.) 458.
Kellerluft, Unterss. (Betcke, L.) 338.
Kellerwohnungen, Unterss. (Betcke, L.) 338.
Kerzen mit arsenhaltigem Farbstoff (Lowe, W. F.) 96.
Kesselblech, Zerstörungserscheinungen (Muck, F.) 820; (Schwarz, J. A.) 821.
Kesselstein, Bildg. in Schiffskesseln (Lewes, V. B.) 417.
Ketazoverbb. (Curtius, Th.) 687.
Ketipinsäure (Übers.) 66.
Keto- (Übers.) 4.
— aldehyde (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 914.
— dicarbodicarbonss. (Pinner, A.) 975.
— dihydrochinazolylbenzoës. (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— hexahydrobenzoës. (Baeyer, A. u. Tutein, F.) 744.
— hydrinden (Wislicenus, J.) 666.
— sauerstoff, Ersatz durch die Azogruppe (Curtius, Th.) 686.

Ketole (v. Pechmann, H.) 679.
Ketone, Thioderivv. (Fromm, E. u. Baumann, E.) 27. 969.
Keton-pentamethen (Wislicenus, J.) 666.
— säureäther d. fetten Reihe, Darst. (Hamonet, J.) 787.
— säuren d. aromatischen Reihe, Synthese (Haller, A.) 81. — Kondensation mit zweibasischen Säuren (Fittig, R. u. Parker, G.) 679. — Synthese durch Einw. v. Säurechloriden auf Propionitril (Otto, R. u. Troeger, J.) 2?2.
Keuperschichten, oberste, bei Erlangen (Hagemann, H.) 485.
Kieselfluornatrium, antiseptischer Wert (Viquerat, A.) 46.
Kieselsäuren, Konst. (Becker, G. F.) 553.
Kiesfeld v. Varaldsö (Vogt, J. H. L.) 936.
Kinderernährung durch keimfreie Milch (Eisenberg, J.) 300.
Kinzigit bei Gadernheim (Greim, G.) 165.
Kläranlagen, hygienische Beurteilung (Hüppe, F.) 337. 473.
Kleber, Einw v. heifsem W. (Gabriel, S.) 988. — Menge dess. am Weizen (Gatellier, E. u. L'Hote, L.) 159.
Knochen aus d. Diluvium, Leimgehalt (Müller, M.) 895.
Kobalt (Krüss, G. u. Schmidt, F. W.) 739. — Läutern (Manhes, P.) 831*. — Passivität (Saint-Edme, E.) 556. — Trennung u. Best. (Krauís, K.) 613; v. Nickel (Baubigny, H.) 62.
— ammoniak, Molybdate, Wolframiate u. Vanadate (Carnot, A.) 399. 400.
— ammoniumsalze, Einw. d. schwefligen Säure (Vortmann, G. u. Magdeburg, G.) 966.
— hydrat, krystallisiertes (de Schulten, A.) 555.
— oktaminsalze (Vortmann, G. u. Blasberg, O.) 967.
— orthosilicat, Darst. (Bourgeois, L.) 244.
— oxyd mit Säurefunktion (Rousseau, G.) 813.
Kobellit v. Ouray (Keller, H. F.) 887.
Kohle, Heizwert (Thomson, W.) 534. — Vergasung (Schmidhammer, W.) 429.
— hydrate, Best. d. Molekulargewichts (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 285. — kolloide, Fällbarkeit durch Salze (Pohl, J.) 1022. — Molekulargewicht (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 122. — Verbreitung in d. Pflanzenwelt (Schär, E.) 144. — Verdaulichkeit (Jordan, W. A., Bartlett, J. M. u. Merill, L. H.) 160.
Kohlen-oxydvergiftung (Mason, W. P.) 149. — Warnungsapp. (Racine) 298.
oxyhämoglobin, Nachw. (Welzel, A.) 942.
säure, Amide (Emich, F.) 321. — Best. (Sack, E.) 7; in d. Ackererden (Müller, J. A.) 947; in d. Luft (Haldane, J. S. u. Pembrey, M. S.) 193; in Salzen (Chatard, Th. M.) 193; im Trinkw. (Trillich, H.) 379; nach d. Volum (Fuchs, F.) 378. — in d. Bodenluft (Wollny, E.) 346. — flüssige, Benutzung zur Best. d. Luftwechsels in geschlossenen Räumen (Petri, R. J.) 299. — Löslichkeit in Chloroform (Wonkoloff) 355. — im Trinkw. (Trillich, H.) 1072. — Verdampfungswärme in d. Nähe d. kritischen Punktes (Mathias, E.) 786. — Zers. in d. Pflanzen (Timiriazeff, C.) 694.
Kohlensäure-abspaltung mit Hilfe v. Natriumalkoholat (Mai, J.) 679.
— gehalt d. Luft in u. bei Dorpat (v. Frey, E.) 233.
— industrie (Raydt) 525.
Kohlenstoff, Best. in d. Eisensorten des Handels (Blum, L.) 512 — Verbrennungswärme (Berthelot u. Petit) 177. 734.
— atom, räumliche Gestaltung (Burch, G. J. u. Marsh, J. E.) 900.
— ernährung d. Pflanzen (Bokorny, Th.) 1052.
Kohlenverbrauch d. Welt 428.
Kohlenwasserstoff im äther. Öle v. Carlina acaulis (Semmler, F. W.) 595.
Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol u. Äthyldipropylcarbinol (Sokoloff, E.) 23. — höhere aromatische, Bildg. (v. Boyen, E.) 287.
Kommabacillen als Ursache d. Cholera (Cunningham, D.) 846.
Kochenille. Nachw. im Weine 381.
Kochkessel, kupferner, Zulässigkeit (Kratter, J.) 336.
Koksöfen, Flugstaub (Platz, B.) 959. — Schädlichkeit 882.
Kongokaffee (Reuter, L.) 608.
Konserven v. Jul. Maggi & Co. (Strohmer, F.) 98. — (Thal, R.) 804; (Stift, A.) 806.
— büchsen, moiréartiger Beschlag (Beckurts, H.) 540.
— fabrikation (Reuss, W.) 980.
— salze d. Hagener Konservesalzfabrik (Polenske, E.) 97.
Konservierungsfl., Stuttgarter (Polenske, E.) 97.
Kontrastphotometer (Lummer) 619.
Kornrade, Giftigkeit d. Samen (Lehmann, K. B. u. Mori, R.) 338.
Korksäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
Korund, künstliche Darst. (Übers.) 833. 835. 887.
Kötschaubach, Reinhaltung (Renk) 979.
Kolloide, Molekulargewicht (Armstrong, H. E.) 394; (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23.
Kollodiumemulsion, hochempfindliche (Norris, H.) 427.
Kopallack 957.
Krankheiten, ansteckende, Verbreitung durch Milch (Lässig, H.) 153.

Krankheitsgifte (Brieger, L.) 722.
Krankenhäuser (Curschmann) 536°.
Kranometer (de Laval) 205.
Kreatinin, Rkk. (Colasanti, J.) 197.
Kreide, Anreicherung d. Phosphate (Nantier, A.) 263.
Kreosot, schnelle Unterscheidung v. Guajakol (Karpow) 344.
— öl, Unters. (Staveley, W. W.) 718.
Kresole, desinfizierende Eigenschaften (Fraenkel, C.) 459. — jodierte (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749. — salicylsaure, antiseptische Wrkg. (Zimmerli, H.) 1030.
Kresolphenol, thymolisiertes (Brunner, H.) 102.
Kresotins. (y. Heyden, Nachf., F.) 101.
Kresylendiamin (Combes, A.) 184.
Kritischer Punkt (Cailletet, L. u. Colardeau, E.) 353. 780.
Kröhnkit (Darapsky, L.) 163.
Krokoit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Kryolith, Best. v. Si u. Fe (Fresenius, R. u. Hintz, E.) 193.
Krystalle, Molekularbeschaffenheit (Groth, P.) 931.
Krystallisation, Theorie (Fuchs, K.) 161; (Liveing, G. D.; Wald, F.) 279.
Krystallographisch-optische Unters. org. Körper (Höfinghoff, E.) 249.
Kühe, milchreiche (Werner) 488°.
Kuhmilch, Konst. (Béchamp) 293. — quantitative Spaltpilzunterss. (Cropf) 583. — Sterilisierung (Timpe, Th.) 98.
Kumys (Tscheppe, A.) 457.
Kunst-butter (Jolles, A. F.) 982.
— hefebereitung, tote Punkte (Delbrück) 950.
— kaffee 886. — neuer (Fricke, E.) 154.
— wein (Buisson, C.) 1005.
Kupfer, Best. in Eisen u. Stahl (Reinhardt, C.) 60; mittels Cyankalium (Brugman, W. F.) 813; mittels Cyankalium (Ellis, G. E. R.) 860; im Kupfervitriol des Handels (Benoit, M.) 614; in Legierungen (Perroni, L.) 379; mittels Natriumsulfids (Stahl, W.) 813. — elektrolytische Trennung v. Hg (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 195. — Einfl. auf d. Zerreifsfestigkeit d. Stahles (Ball, J. u. Wingham, A.) 824. — Einw. auf Salpeters. (Veley, V. H.) 247. — Fällung, als Sulfocyanid bei d. Analyse (Johnson, F.) 614. — maſsanalytische Best. (Haupt, M.) 703. — Okklusion v. Gasen (Soret, A.) 277. — Phosphoreszenz in d. Erdalkalisulfiden (Klatt, V. u. Lenard, Ph.) 549. — Trennung v. Antimon (Finkener) 380.
— chlorür, DD. (Übers.) 273. — Löslichkeit (Engel, R.) 247.
— erzlagerstätten zu Guldnäs (Voigt, J. H. L.) 986.
— extraktionsprozeſs 928°.
— gefäſse, Verzinnung (Riche) 96.
Kupfer-goldaluminiumlegierung (Lazard, P. u. Daniel, L. E.) 831°.
— kies, Oxydation (Smith, E. F.) 12.
— oxybromid (Brun, E.) 316.
— selenid, spez. Wärme u. Umsetzungswärme (Bellati, M. u. Lussana, S.) 786.
— sulfat zur Bekämpfung d. Peronospora (Freda, P., Sestini, F.) 774; (Joulie, H.) 775. — Verfälschungen (Freda, P.) 425. — Vorsichtsmaſsregeln für d. Gebrauch (Sestini, F.) 775.
— vitriol als Indikator (Moldenhauer, F.) 811.
Kyaphenin, Synthese (Krafft, F.) 445.
Kynurin (Skraup, Z. H.) 880.

Lab, Fermentwirk. (Schaffer, F. u. Bondzynski, S.) 844. — wirksames Prinzip (Friedburg, L. H.) 844.
Labrador, Umwandlung in Analcim (Übers.) 835.
Lackmus als Indikator (Allen, A, H.) 54.
— farbstoff, Reinigung (Förster, O.) 507.
Lactarius piperatus (Chodat, R. u. Chuit, Ph.) 144.
Lactarsäure (Chodat, R. und Chuit, Ph.) 145.
— Derivv. (Chuit, Ph.) 467.
Lävulose (Übers.) 545. 728. — Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
Lagergalmeisorten, Hygroskopizität (Voigt, A.) 950.
Laktase (Beyerinck, M. W.) 461.
Laktobionsäure (Übers.) 67.
Laktobiose (Übers.) 545.
Laktosazon (Übers.) 836.
Laktose (Übers.) 836; (Jones, E. W. T.) 80.
— phenylhydrazon (Übers.) 836.
Laktoson (Übers.) 836.
Lanolin im menschlichen Hautfett (Santi, A.) 695.
Lantanin (Übers.) 67.
Lapachosäure (Greene, W. H. u. Hooker, S. C.) 187; (Paternò, E.) 328. — Konst. (Hooker, S. C. u. Greene, W. H.) 658. 877.
Lateralsekretionstheorie (Stelzner, A. W.) 486.
Laumontit (Cathrein, A.) 262.
Lava d. Vesuvs, chemische Veränderungen (Casoria, E.) 894.
Leben, Einfl. d. Lichts (Aducco) 373.
Leber, Krystalle im Zellkern (Grandis, V.) 51.
— glykogen, Verschwinden im Licht (Aducco) 373.
— thran, Alkaloide (Gautier, A. u. Mourgues, L.) 767. — Nachw. v. Erdnuſsöl (Bischop, V.) 946. — Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 216.
Leblanc-Soda auf d. Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 1039.

Legierung aus Kupfer, Gold u. Aluminium (Lazard, P. u. Daniel, L. E.) 831*.
Legierungen (Silow, P.) 279. — Bildg. durch Druck (Hallock, W.) 13. — Konst. (Tamman, G.) 15.
Leguminosen, Assimilation d. N (Frank, P.) 290. — Fixierung v. N (Bréal, E.) 1053.
— knöllchen (Frank, B.) 291.
Leim, Nährwert (Gabriel, S.) 1062.
Leinkuchenfett, Best. (Wrampelmeyer, E.) 719.
Leinöl, Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 216.
Leitungsfähigkeit, Beziehung z. d. osmotischen Druck u. d. Gefrierpunktserniedrigung (Reicher, L. Th.) 176. — von Salzlsgg. (Chroustchoff, P.) 172. 173. 174. (Chroustchoff, P. u. Pashkoff, V.) 174.
Leitungswasser, gefährlicher Einfl. d. Bleirohre (Leonhardt, O.) 800.
Lenzinit (Haushofer, K.) 162.
Lepiden, Konst. (Magnanini, G. u. Angeli, A.) 121.
Leptotrichumsäure (Amann) 416.
Leucit (Hague, A.) 485; (Goldschmidt, V.) 662. — künstl. Darst. (Übers.) 835.
Leukophyllit (Vacek, M.) 166.
Leukosulfidgrün (Bernthsen, A.) 76.
Leverrierit (Termier, P.) 164.
Leichtabsorption i. assimilierenden Blättern (Detlefsen, E.) 851.
Lignin (Lange, G.) 404.
Lillianit (Keller, H. F.) 888.
Limonen (Wallach, O. und Conrady, E.) 185.
nitrolbenzylamin (Wallach, O.) 184.
nitrosochlorid (Wallach, O.) 184.
reihe (Wallach, O.) 183.
Links-camphersäure (Friedel, C.) 82.
— isocamphol (Haller, A.) 413.
weinsäure (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
Linolsäure (Hazura, K.) 25.
Linolsäuren (Hazura, K. u. Grüssner, A.) 317.
Liquor Kalii arsenicosi, Prüfung (Kassner, G.) 612.
Lithium-carbonat, Prüfung (Kobbe, F.) 60.
— sulfat, Prüfung (Kobbe, F.) 60.
Löslichkeit, plötzliche Änderung (Roozeboom, H. W. B.) 732.
— d. Salze (Roozeboom, H. W. B.; Le Chatelier, H.) 14.
Löfs, äolische Entstehung (Sauer, A.) 575.
Lösung, Theorie (Liveing, G. D.) 279.
Lösungen, Natur (Pickering, S. U.) 14. 393. 435. — wss., spez. Gewichte (Gerlach, G. Th.) 506.
Lötpulver für englischen Gufsstahl 420.
Lorbeer-beerenöl (Wallach, O.) 183.
Lorbeerblätteröl (Wallach, O.) 183; (Barbaglia, G. A.) 290.
Lüftungsanlagen, Beurteilung (Fischer, F.) 221. 222.
Luft, atmosphärische, Best. v. W. u. CO_2 (Haldane, J. S. u. Pembrey, M. S.) 193; Vorkommen v. Ozon u. H_2O_2 (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 842. — ausgeatmete, Gehalt an salpetriger Säure (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 843. — d. Bodens, Kohlensäuregehalt (Wollny, E.) 346. — Ggw. v. Na_2SO_4 (Marguerite-Delacharlonny, P.) 334. — Kohlensäuregehalt (v. Frey, E.) 233.
— elemente (Warburg) 578.
— leere, Herstellung (Franke, B.) 628.
Lungentuberkulose, Heilung (de Renzi) 151.
Lupulin, Best. im Hopfen (Reinitzer, F.) 714.
Lycopodium-öl, Bestandteile (Bukowsky, A.) 156.
ölsäuren (Langer, A.) 562.
— säure (Bukowsky, A.) 156.

Macassaröl, Zus. (van Itallie, L.) 154.
Maciséöl (Wallach, O.) 183.
Mährischer Hohe-Haide-Kammzug (v. Camerländer, C.) 1068.
Magen, Belegzellen (Sehrwald, E.) 799. — Funktion bei Phthisis pulmonum (Brieger, O.; Schetty, F.) 607. — Gärungen (Minkowski, O.) 151.
— inhalt, Best. d. freien Salzs. (Mintz, S.) 611. — Säurebest. (Leo, H.) 268.
— säure, Bildungsstätten (Sehrwald, E.) 799.
— saft, antiseptische Leistung (Kast, A.) 295. — Best. der freien Salzs. (v. Jaksch, R.) 510. — Nachw. d. freien Salzs. (Sansoni, L.) 382.
— verdauung bei Phthisikern (Hildebrand, C. H.) 52. — Verlangsamung durch Saccharin (Plugge) 298.
Magisterium Bismuthi als Ersatz d. Jodoforms (Casati, E.) 607.
Magnesia, Fällung (Blum, L.) 512.
cement (Pfeiffer, E.) 107.
— kohle als Desinfektionsmittel (Bohlig, E.) 299.
— turmalin (Goldschmidt, V.) 662.
Magnesit, Brennen (v. Ehrenwerth, J.) 248°.
Magnesium als Reagens (Warren, H. N.) 937.
— silicat, therapeutische Anw. (Mosso, U.) 603.
Magnetit, künstl. Darst. (Übers.) 834. 835. 887.
Mais, Düngung (Soldani, C.) 432°.
Maische, Stickstoffgehalt (Schulte im Hofe) 955.
Maleïnoide Form (Übers.) 2.

Maleïnsäure, Isomerie (Anschütz, R.) 1018. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— äther, Einw. d. Methylamins (Körner u. Menozzi) 491.
— anhydrid, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 552. 736.
— methylester, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 552.
Mallotoxin (Übers.) 67.
Malonsäure, Einw. v. Nitrozimmtaldehyd (Einhorn, A. u. Gehrenbeck C.) 926. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— äthyläther, Einw. v. Äthyljodid u. Zink (Schukowsky, St.) 27; (Matwejeff, W.) 27.
— nitril, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit, F.) 186.
Malonylphenylhydrazin (Fischer, E. u. Passmore, F.) 1045.
Maloukang (Heckel, E. u. Schlagdenhauffen, F.) 557.
Maltobionsäure (Fischer, E. u. Meyer, J.) 682. — (Übers.) 836. 545.
Malto-dextrin, Molekulargewicht (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 122.
— diamidobenzoësäure (Übers.) 836.
Maltose (Fischer, E. u. Meyer, J.) 682. — (Übers.) 836. — Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 444. — Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787. — Molekulargewicht (Ekstrand, A. G. u. Mauzelius, R.) 444. — Oxydation (Fischer, E. u. Meyer, J.) 682.
Malz, Extraktausbeute (Schultze, W.) 928*.
— extrakt (Söldner, F.) 560.
— keime, Nährwert (Mach, E.) 488*.
— würze, haltbare (Société générale de Maltose) 951.
Mandel-milchextrakt (Schweissinger) 156.
— öl (Hazura, K. u. Grüssner, A.) 317.
— — Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 215.
Mandragorin (Ahrens, F. B.) 691.
Mangan, Best. d. Elektrolyse (Kohn, Ch. A. u. Woodgate, J.) 55. — Darst. u. Eigenschaften (Bullock, Ch.) 284; aus Manganchlorür (Glatzel, E.) 1043. — Fällung als Hyperoxyd (Alt, H.) 859. — maßanalytische Best. (Moldenhauer, F.) 811. — Oxyde (Gorgeu, A.) 67. — Phosphoreszens in d. Erdalkalisulfiden (Klatt, V. u. Lenard, Ph.) 549. — Trennung v. Kalk (Blum, L.) 513.
— blende, künstliche Darst. (Übers.) 884.
— erze, chilenische (Pattinson, J. u. Pattinson, H. S.) 892.
Mangancarbonat, Einw. d. Luft (Gorgeu, A.) 68.
Mannit, Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Einw. v. ammoniakalischem Kupfersulfat (Guignet) 968; v. Borax (Lambert, A.) 25; v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787. — Verbb. mit Kupferoxyd (Guignet, Ch. E.) 869.
Mannitan, Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.
Mannitoide (Übers.) 6.
Mannonsäure, Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 680.
Mannose (Übers.) 67. 545. 777.
— Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 672.
— carbonsäure, Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 680. — (Übers.) 777.
— hydrazon (Übers.) 777.
— phenylhydrazon (Übers.) 547.
Manolin (Übers.) 67.
Manometer (König, A.) 631.
Mariotte'sche Flasche bei chem. Arbeiten (Kleinstück, O.) 115.
Marmor, Reaktionsgeschwindigkeit (Cesaro, G.) 14.
Maschinenschmieröle, Prüfung (Bach, O.) 522.
Maßanalyse, Grundlage (Vielhaber, H. C.) 377.
Matzoon (Tscheppe, A.) 458.
Mauerfeuchtigkeit (Lehmann, K. B. und Nussbaum, Ch.) 94. — in hygienischer Beziehung (Lehmann, K. B. u. Nussbaum Ch.) 336.
Mazapilit (König, G. A.) 888.
Mazoxine (Übers.) 4.
Mazoxol (Übers.) 4.
Meerwasser, Fortführung d. Salzteile (Lahusen 397.
Megabasit v. Bonita Mountain (Keller, H. F.) 890.
Mehl, Unters. zum Zwecke der Backfähigkeit (Günther, T.) 610. — Acidität (Planchon, V.) 886.
— tau (Joulie, H.) 776.
Melaphyr im Allgäu (Reiser, K. A.) 1067.
Melibiose (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 558.
Melitose (Übers.) 65.
Melitriose (Übers.) 65. — Inversionsprodd. (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 557.
Mellithsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Mellityl-acetat (Jacobsen, O.) 73.
— alkohol (Jacobsen, O.) 72.
— chlorid (Jacobsen, O.) 73.
Mercurikobaltammoniumsalze (Vortmann, G. u. Morgulis, E.) 907.
Mesaconanilsäuren (Reissert, A.) 746; (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1016.
Mesitylen, Einw. v. Harnstoffchlorid (Harris jun., E. P.) 286; v. Methyljodid (Barbier u. Roux, L.) 323.
— säure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Meso-camphersäure (Friedel, C.) 82.

Mesomethyloxypyrimidine (Pinner, A.) 656.
Messelit (Muthmann, W.) 889,
Metallchloride, Chlorhydrate (Engel, R.) 240. — Konst. (Brauner, B.) 667.
Metalle, Auflsg. (Nernst, W.) 677. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff (Gautier, A. und Hallopeau, L.) 21. — Lsg. in Säuren (Veley, V. H.) 639. — mechanische Eigenschaften (Le Chatelier, A.) 310. — Molekulargewicht (Ramsay, W.) 398. — schwer reduzierbare (Rogers, A. J.) 1041.
Metall-salzlsgg., Einw. d. Schwefels (Vortmann, G. u. Padberg, C.) 906.
— sulfide (Gautier, A. u. Hallopeau, L.) 20.
Metallurgische Rkk., Anwendung d. Thermochemie (Ledebur, A.) 419.
Meta-kieselsäure (Becker, G. F.) 553.
— phosphorsäure, Geschwindigkeit d. Umwandlung (Sabatier, P.) 20.
— pyrazolone (Übers.) 5.
— wolframsäure, Verbb. mit d. Alkalien u. alkalischen Erden (Péchard, E.) 248. zinnsäuren (Vignon, L.) 69. — Verhalten zu Wismut u. Eisenoxyd (Lepéz. C. u. Storch, L.) 314.
— zuckersäure (Übers.) 781.
Meteoreisen aus d. Distrikte Nejed (Fletcher, L.) 937. — mit krystallisiertem Chromit aus Greenbrier (Fletcher, L.) 937.
Meteorit aus Algier (Daubrée) 167.
Meteoritensammlung in Berlin (Klein, C.) 1069.
Meteorologie (Versuchsstation Nordkarolina) 352⁰.
Meth, Darst. (Gastine, G.) 956.
Methacetin (Weller, A.) 848.
Methenyl-anilidoxim (Müller, H.) 920. 921.
— phenylazidin (Fischer, E.) 686.
Methonal (Zimmer & Co.) 990.
Methose (Übers.) 67.
Methoxy-benzyl-amin (Salkowski, H.) 753.
— — cyanid (Salkowski, H.) 753.
— chinolin (Lippmann, E. u. Fleissner, F.) 877.
— phenyl-acetamid (Salkowski, H.) 753.
— — essigsäure (Salkowski, H.) 753.
Methoxyl, Best. (Benedikt, R. u. Grüssner, A.) 383.
Methyl-äthyl, oxalsaures (Wiens, A.) 910.
— — bernsteinsäure (Bischoff, C. A. und Walden, P.) 438.
— — diketon (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— — malonsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— — methylmiazin (v. Meyer, E.) 876.
— — propylammoniumchlorid, Rotationsvermögen (Le Bel, J. A.) 785.
— allyldiketon (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— amido-benzenylamidoxim (Weise, J.) 922.
— — bernsteinsäuredimethyldiamid (Körner u. Menozzi) 491.
Methyl-äthylsuccinaminsäure (Körner und Menozzi) 492.
— amyldiketon (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— aniline, Analyse (Reverdin, F. u. de la Harpe, Ch.) 943; (Giraud, H.) 517.
— asparaginsäure (Körner u. Menozzi) 492.
— — diäthyläther (Körner u. Menozzi) 492.
— — dimethyldiamid (Körner u. Menozzi) 491.
— benzil (Bucher, E.) 1049.
— benzoësäuresulfinid (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 795.
— benzyl-diketon (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— — thiocarbamid (Dixon, A. E.) 924.
— bernsteinsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— butenyltricaronsäureester (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
— carbopyrrylglyoxylsäure (Zanetti, C. U.) 586.
— cyanacetophenon (Haller, A.) 81.
— dehydro-hexon (Colman, H. G. u. Perkin, W. H.) 24.
— — hexoncarboxylsäure (Colman, H. G. u. Perkin, W. H.) 24.
— desoxybenzoin (Bucher, E.) 1049; (Strassmann, H.) 80.
— diacetyl-pentan (Kipping, F. S. u. Perkin, W. H.) 26.
— — pyrrol (Zanetti, C. U.) 586.
— dihydroparvolin (Anderlini, F.) 593.
— diketohydrinden (Wislicenus, W. und Koetzle, A.) 182.
— glutarsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— hydrastin (Schmidt, E.) 579.
— hydrazin (v. Brüning, G.) 591.
— hydrochinon (Wender, V.) 127.
— imidazolyl-merkaptan (Wohl, A. und Marckwald, W.) 79.
— methylsulfid (Wohl, A. u. Marckwald, W.) 79.
— iso-butyldiketon (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— — propyldiketon (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— ketol (v. Pechmann, H.) 679.
— malonsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— methyläthyloxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— morphimethin (v. Klobukow, N.) 91.
— morpholin (Knorr, L.) 760.
— nitramin (Franchimont, A. P. N. und Klobbie, E. A.) 361.
— nitro-benzamid (Weise, J.) 922.
— — benzenylamidoxim (Weise, J.) 922.
— — benzonitril (Weise, J.) 922.
— orange als Indikator (Dott, D. B. und Allen, A. H.) 53.
— oxalylchlorid (Wiens, A.) 909.

Methyl-oxazolin (Gabriel, S.) 685.
— oxybenzoësäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— — terephtaläthersäure (Baeyer, A. und Tutein, F.) 744.
— — toluchinazolin (v. Niementowski, S.) 332.
— pentamethylphenylketon (Jacobsen, O.) 72.
— phenmorpholin (Knorr, L.) 760.
— phenyl-acetylindol (Kohlrausch, K.) 592.
— — amidodimethylphenol (Kohlrausch, K.) 592.
— — diketon (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— — glykosazon (Übers.) 727.
— — hydrazin, Einw. auf Dialdehyde und Diketone (Kohlrausch, K.) 592.
— hydrazon (Kohlrausch, K.) 592.
— — indol (Kohlrausch, K.) 592.
— — oxypyrimidin (Pinner, A.) 656.
— — pyrrodiazolon (Andreocci, A.) 589.
— — sulfon (Otto, R. u. Rössing, A.) 252. 253.
— — sulfosemicarbazid (v. Brüning, G.) 591.
— — toluchinoxalin (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— pikrazid (v. Brüning, G.) 591.
— propyldiketon (Otte, R. u. v. Pechmann, H.) 755.
— pyrrole (Dennstedt, M. u. Lehne, A.) 681.
— pyrrolidin (Tafel, J. u. Neugebauer, A.) 455.
— pyrrolidon (Tafel, J.) 442.
— — carbonsäurenitril (Kühling, O.) 748.
— pyrrylcinnamylketon (Dennstedt, M. u. Lehne, A.) 682.
— saccharin (Badische Anilin- und Sodafabrik) 795; (Kronberg, H.) 919.
— salicenylamidoxim (Miller, J. A.) 1048.
— semicarbazid (v. Brüning, G.) 591.
— succinaminsäuremonomethyldiamid (Körner u. Menozzi) 491.
— sulfid (Patein, G.) 442.
— tolylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 925.
— umbellsäure (Barth, L. u. Herzig, J.) 50.
— uracil, Alkylderivv. (Behrend, R., Hoffmann, J.) 648.
— uramidobenzol (v. Niementowski, S.) 332.
— urethan, Nitroderiv. (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 361.
Methylal, physiologische u. therapeutische Wrkg. (Personali, S.) 602.
Methylen-blaugruppe (Bernthsen, A.) 75.
— chlorid als Anästhetikum (Regnauld, J.) 298.
— diäthylsulfon, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— dimethylsulfon, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— diphenylmethylpyrazolon (Pellizari, G.) 331.
— rot, Konst. (Bernthsen, A.) 75.
Methylenfurfurol (Maquenne) 868.
Methyleniton (Übers.) 782.
Miazin (Übers.) 4.
Miazol (Übers.) 4.
Michellevyt (Lacroix, A.) 164.
Mikrokokken, Reduktionsvermögen (de Blasi, L. u. Travoli, G. R.) 599.
Mikroorganismen d. Bodens (Übers.) 169. 225. — in d. Luft v. Catania (Condorelli-Mangeri, A.) 464. — d. Luft, Einfl. d. Ventilation (Stern, R.) 884. — pathogene, Schicksal im toten Tierkörper (v. Esmarch, E. 884. — Reduktionsvermög. (de Blasi, L. u. Travoli, G. R.) 599. (Leone, T.) 600. — im Schleimflusse lebender Bäume beobachtete (Hansen, E. Ch.) 47. — im Trinkw. (Aradas, S.) 464. — im W., Einw. v. Sinkstoffen (Krüger, B.) 885.
Mikrospektralphotometer (Engelmann, Th. W.) 145.
Milch, alkoholische Gärung (Martinand) 258. — Analyse (Davenport, B. F.) 1000. — bakterienfreie (Lässig, H.) 153. — Best. d. Fettes (Vieht, P.) 203; (Richmond, H. D.) 385; (Patrick, G. E.) 386; nach Short's Methode (Reitmair O.), 204; nach Soxhlet (Klein, J.) 205; (Dietrich, Th.) 517; (Kühn, M.) 519; (Fleischmann, W.) 817; des $NaHCO_3$ (Padé, L.) 512; von Natriumdicarbonat (Padé, M.) 939. — der Trockensubstanz mittels Papierbrei (Mariani, G). 820. — blaue (Heine, L.) 1029. — chemisch-landwirtschaftl. Studie (Jolles, A.) 609. — Einw. v. Medikamenten (Hess E., Schaffer, F. u. Bondzynski, S.) 855. — Entstehung u. Verbreitung d. Krankheiten durch dies. (Sonnenberger) 544. — Fettbest. (Fleischmann, W.) 817. — gegorene (Tscheppe, A.) 457. — gekochte, Verdaulichkeit (Raudnitz, R. W.) 470. — Gerinnung (Fick, A.) 456. — keimfreie (Eisenberg J.) 300. — kondensierte (Faber, H.) 521. — v. d. Molkereigenossenschaft zu Arnheim, Zus. (Beer, G. H.) 338. — Nachw. v. Verfälschungen (Teyxeira, G.) 203. — Schwankungen in d. Zus. bei gebrochenem Melken (Knaull, H.) 807. — Spaltpilzgehalt (Cropf) 583; (Escherich, Th.) 584. — Übergang flüchtiger Fettss. aus d. Futter (Weiske, H.) 146. — Übergang v. Nahrungsfett (Klien) 722. — Umbildung bei Eutertuberkulose (Storch, V.) 1060. — Unterschied zwischen Vor- und Nachmilch (Cotta u. Clark) 1031. Unters. mit der Diphenylaminreaktion (Möslinger) 196. — Zus. (Babcock) 1031.
— albumin, Best. (Faber, H.) 521.
— kommission in Stockholm (Wawrinsky, R.) 338.
— prüfer (Berg) 204.

Milch-säure, Bild. durch Gärung d. Zuckers (Nencki, M. u. Sieber, N.) 849; im quergestreiften Muskel (Werther, M.) 696; aus Raffinose u. Rohrzucker (Beythien, K., Parcus. E. u. Tollens, B.) 972; bei d. Totenstarre (Böhm, R.) 882. — Veränderungen i. d. Muskeln bei d. Ermüdung (Molinari, A.) 372.
— — bakterien (Beyerinck, M. W.) 461.
— — ferment (Fokker, A. P.) 258.
— — gärung, Einw. d. künstl. Magensaftes (Cohn, F. O.) 457.
— zentrifugen, Prüfung (Klein, J. und Kühn, M., Neubert, O. u. Wilhelm, H.) 832°.
— zucker (Übers.) 836. — Einw. v. PbO_2 Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787. — als Diuretikum (Sée, G.) 606. — physiologische Rolle (Dastre, A.) 296.
Milz, Bedeutung (v. Kurlow) 798.
— brand, Ätiologie (Behring) 856
— — bacillus (Roger, G. H.) 461.
Mineralgerbung (Knapp, F.) 535.
Mineralien, künstl., Darst. (Übers.) 833.
— aus d. Staate Newyork (Nason, F. L.) 932.
Mineral. Prodd. d. Vereinigten Staaten Nordamerikas im J. 1887 (Day, D. F.) 929.
Mineralöl, Nachw. in fetten Ölen (Holde) 522.
Mineralogie Brasiliens (Peter August von Sachsen-Coburg) 1068. — der French Creek Minen in Pennsylvanien (Eyerman, J.) 932. — Tirols (Cathrein, A.) 262.
Mineral-quellen Bosniens (Ludwig, E.) 264.
— schmieröle, Flammpunktsprüfung (Holde, 523.
— synthese (Bruhns, W.) 886.
— vorkommen, neue, amerikanische (König, G. A.) 888
— wasser d. Germaniabrunnens zu Schwalheim (Thörner, W.) 166. — d. Hauptbrunnens zu Münster a. Stein (Trillich, H.) 896. — aus Kamerun (Rasenack, P.) 166. — d. Ottilienquelle in Suhl (Reichardt, E.) 568. — d. Quelle Hammam-es-Salahin (Müller, J. A.) 895.
— wässer, Unters. 993.
Mörtel, Volumveränderung (Schumann) 825.
Mohnöl, Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 216.
Moleküle, Größe (Boltzmann, L.) 677.
— vertretung (Goldschmidt, V.) 660.
Molekular-bindung, Best. durch d. Raoult'sche Methode (Anschütz, R.) 902.
— gewicht v. gelösten Stoffen u. Kolloiden (Armstrong, H. E.) 394. — d. Metalle (Ramsay, W.) 398. — organischer Substanzen, Best. mit Hilfe d. Gefrierpunktes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 21. — einiger polymerer Verbb. (Meldola, R. u. Streatfeild, F. W.) 436.
— gewichtsbest. gelöster Substanzen (Will, W. u. Bredig, G.) 172. — neuere (Übers.) 273. — aus d. osmotischen Drucke (Ladenburg, A.) 278. — nach d. Raoult'schen Methode (Pickering, S. U.) 394; (Klinge, C.) 732. — durch Siedepunktserhöhung (Wiley, H. W.) 901. — aus Siedepunktserhöhungen (Beckmann, E.) 278. 679.
Molekular-kräfte, Wirkungsweite (Galitzine, B.) 1012.
— volume (Lossen, W.) 667. — aromat. Verbb. (Feitler, S.) 433.
Molkereiprodd. (Jolles, A. F.) 806. 981.
Molybdate, Einw. a. Weinsäurelsgg. (Gernez, D.) 26.
Monacetyläthylphenylhydrazin (Philips, B.) 410.
Monomethylasparagin (Körner u. Menozzi) 492.
Monosaccharide (Übers.) 545.
Moorerde, chemische Unters. (Eggerts, C. G. u. Nilson, L. F.) 505.
Morphin (Holdermann, E.) 542; (Mylius) 543; (Klein) 544; (Schmidt, E.) 579. — Best. (Dieterich, E.) 942; im Opium (Flückiger, F. A.) 716; (Petersen, A.) 999; (Ritsert, E.) 1000; im Bittermandelw. (Kr.) 561. - Löslichk. in Äther (Tamba, K.) 767. — Lsg. in unterphosphoriger Säure (Jones, H. W.) 990.
— hydrochlorid u. Bittermandelw. (Reuter, L.) 769.
— sulfat, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
— Morphinverbb., kryoskopisches Verhalten (v. Klobukow, N.) 90.
Morpholin (Knorr, L.) 759.
— basen (Knorr, L.) 671.
Moschus, künstlicher, Darst. (Baur, A.) 720*.
Moselcognac (Niederstadt) 982.
Most, Unters. 219.
Moste, badische 168. — Kupfergehalt (Comboni, E.) 952. — Rheingauer (Kulisch, P.) 168.
Mucor racemosus 261.
Museum, bakteriologisches (Král, F.) 544.
Muskelfarbstoffe (Hoppe-Seyler, F.) 469.
— fleisch, Erzeugung (Krause, W.) 1037.
Muskeln, Best. d. Harnstoffes (Gréhant u. Quinquaud) 208.
Mutter-kartoffeln, Ammendienste (Müller, A.) 773.
— milch, künstl. (Schmidt) 99; (Schmidt-Mühlheim) 981.
Mycoderma vini im Sauerteige (Peters, W. L.) 847.
Mykomelsäure (Hopkins, F. G.) 469.
Myohämatin (Mac Munn, C. A.) 293.
Myosin, Natur u. Zus. (Chittenden, R. H. u. Wyckoff-Cumins) 594.
Myristin-aldehyd (Krafft, F. und Mai, J.) 441.

Myristin-säure, einige neue Derivv. (Hell, C. u. Twerdomedoff, S.) 440.
— — glycerid (Hell, C. u. Twerdomedoff, S.) 440.

Nähr-böden, durchsichtige (Král, F.) 544.
— gelatine, Gehalt an Salpeters. (Petri, R. J.) 48.
Nahrungskonserven, Ggw. lebender Keime (Poincarré u. Macé) 154.
— mittel, Analysen (Ambühl, G.) 891. — Verfälschungen (Hanausek, T. F.) 302; in England (Cassal, Ch. E.) 154; in Hamburg (Niederstadt) 982. — Konservierung durch SO_2 (Pfeiffer, L.) 300. — Unters. (Jolles, M.) 464.
Naphta, Auswerfung aus zwei Bohrlöchern d. Apcheron-Halbinsel (Sjögren, H.) 936.
— felder v. Wictrzno (Angermann, C.) 568.
— industrie in Baku (Engler, C. u. Lisenko) 958.
Naphtalin, pikrinsaures, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22. — Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 356.
— aldehyd, Kondensation (Brandis, E.) 682.
— derivv., Sulfonierung (Heller, W. M.) 415.
— disulfosaure Salze, Trennung (Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer) 984*.
— reihe, isomere Umbildung (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 414.
— säure (Kehrmann, F. u. Weichart, O.) 503.
— styrol (Brandis, E.) 683.
— tricarbons. (Harris jun., E. P.) 286.
Naphtazin (Hauff, F.) 593.
Naphtenyl-amidoxim (Richter, E.) 924.
— — äthyläther (Richter, E.) 924.
— — kohlensäureäthylester (Richter, E.) 924.
— azoxim-acetäthenyl (Richter, E.) 924.
— — benzenyl (Richter, E.) 924.
— imidocarbonyl (Richter, E.) 924.
— imidoximcarbonyl (Richter, E.) 924.
Naphto-benzaldoxim (Brandis, E.) 683.
— benzylamine, hydrierte (Bamberger, E. u. Helwig, H.) 690.
— benzyliden-anilin (Brandis, E.) 683.
— — naphtylamin (Brandis, E.) 683.
— — toluidin (Brandis, E.) 683.
— chinolin, Reduktion (Bamberger, E.) 573.
— chinon (Kehrmann, F.) 876.
— resorcin (v. Kostanecki, St.) 84.
— zimmtsäure (Brandis, E.) 683.
Naphtoësäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Naphtol, Einw. v. Chlor (Zincke, Th.) 83. — Lösungsmittel (Carles) 343. — Reduktion (Bamberger, E.) 573.
— quecksilber (Merck, E.) 342.
— sulfosäuren (Bender, F.) 83.
Naphtolen, Hydrierung (Bamberger, E.) 573.
Naphtyl-amidoessigs. (Forte, O.) 503.
— amin, Einw. v. nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 874. — als Reagens auf H_2O_2 (Wurster, C.) 814. — sekundäre u. tertiäre Alkylderivv., Hydrierung (Bamberger, E. u. Helbig, A.) 87.
— amine, alkylierte Hydrierung (Bamberger, E. u. Müller, P.) 86.
— glycin (Jolles, O.) 691.
— — anhydrid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 455.
— glykolsäure (Brandis, E.) 683.
— — nitril (Brandis, E.) 683.
— hydrazin, Derivv. (Hauff, F.) 593; Hillringhaus, A.) 918. — naphtylsulfocarbazinsaures (Hauff, F.) 593.
— methylketon (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 914.
— propions. (Brandis, E.) 683.
— semicarbazid (Hauff, F.) 593; (Hillringhaus, A.) 918.
— sulfo-carbazin (Hauff, F.) 593.
— — semicarbazid (Hauff, F.) 593; (Hillringhaus, A.) 918.
Naphtylen-diamin, Hydrierung (Bamberger, E. u. Schieffelin, W. J.) 328.
— diphenyldithioharnstoff (Bamberger, E. u. Schieffelin, W. J.) 329.
— diphenylharnstoff (Bamberger, E. u. Schieffelin, W. J.) 329.
Narceïn (Dott, D. B.) 1049. — Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
Narkotin (Kerstein, W.) 91. — Ausfällen aus wss. Opiumauszügen (Dieterich, E.) 674. — Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
Natrium, Gefrierpunkt (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1042. — Reduktion (Rogers, A. J.) 1041. — Siedepunkt (Perman, E. P.) 20. 284.
— carbonat, Best. neben NaOH (Göbel, H.) 194. — als Grundlage für d. Maßanalyse (Vielhaber, H. C.) 377. — Verhalten beim Erhitzen (Hefelmann, R.) 284; (Kissling, R.) 377.
— chlorid, Elektrolyse (Spilker, W. u. Löwe, C.) 830*.
— dicarbonat, Best. in d. Milch (Padé, L.) 512.
— dithiosalicylat (Lindenborn) 298.
— eisensulfid (Brunner, H.) 554.
— hypophosphit (Reinhardt, C.) 60.
— kalium-sulfitdisulfit (Hartog, P. J.) 550.
— — thiosulfate (Schwicker, A.) 683.
— nitrit, narkotische Wirkung (Binz, C.) 1060.
— oxalmolybdat (Péchard, E.) 71.
— phenylhydrazin, Einw. v. Alkylbromiden u. v. Benzylchlorid (Philipps, B.) 410; v. Säurechloriden u. Säureanhydriden (Schmidt, F.) 411. — Synthesen (Michaelis, A.) 410. 411. 1046.

Natrium-sulfat, Ggw. in d. Atmosphäre (Marguerite-Delacharlonny, P.) 234.
- sulfid, technische Analyse (Schetlik, B.) 211.
— thiosulfat, Einw. auf Metallsalze (Vortmann, G. u. Padberg, C.) 905. — Nachw. im Natriumdicarbonat (Lüttke, J.) 996. — Verhalten gg. Säure (Vaubel, W.) 552. — Verhalten zu Säuren und Metallsalzen (Vortmann, G.) 737. — Verhalten gg. Säuren u. Metallsalze (Vaubel, W.) 904.
— zinkate (Comey, A. M. u. Jackson, C. L.) 241.
Natrolith vom Mte. Baldo (Artini, E. u. Luzzato, G.) 933. — v. Montecatini (Mattirolo, E.) 932. — aus d. Venetianischen (Artini, E.) 932.
Natron, Wertbest. (Cross, C. E. u. Bevan, F. J.) 209.
— raffinosate (Beythien, K. u. Tollens, B.) 971.
— salpeter, Bildg. aus Mutterlaugensalzen (Ochsenius, C.) 576.
Naturforscher-Versammlung in Heidelberg 537. 569. 617. 665. 721.
Naturhonig, rechtsdrehender (Amthor, C. u. Stern, J.) 944.
Nelkenöl, Farbenreaktion m. Anilinsulfat (Nickel, E.) 63.
Nephelin (Goldschmidt, V.) 661.
Nephelinit, Vorkommen zu Rougiers (Levy, M. u. Collot) 164.
Neuralgie, Behandlung (Baccelli, G.) 607.
Neutralisationswärme (Arrhennius, S.) 434; d. Fluoride (Petersen, E.) 898.
Nickel (Krüss, G. u. Schmidt, F. W.) 739 — Läutern (Manhes, P.) 831*. — maßanalytische Best. (Moore, Th.) 195. — Platin enthaltendes (Clarke, F. W. u. Catlett, Ch.) 165. — Sulfide (Gautier, A. u. Hallopeau, L.) 21. — Trennung u. Best. (Krauß, K.) 613; v. Kobalt (Baubigny, H.) 62.
— kochgeschirre, Angreifbarkeit (Rohde, A.) 803.
— orthosilicat, Darst. (Bourgeois, L.) 244.
— oxydiaminnitrit, Darst. (Soret, L. u. Robineau, F.) 556.
— silicat (König, G. A.) 889.
— stahl (Riley, J.) 645; (Ledebur, A.) 824.
Nicotin, Best. in Tabaken (Kissling, R.) 521.
Niere, Krystalle im Zellkern (Grandis, V.) 51.
Nikol, Doppelschiebervorrichtung (Wülfing) 676.
Niob, mikroskopischer Nachw. (Haushofer K.) 62.
Nitrate, Best. in Trinkwässern (Hooker, S. C.) 192. — spez. Rotation (Perkin, W. H.) 12.
Nitrification (Péchard) 772. — d. Ammoniaks (Schlösing, Th.) 771.
— fermente (Übers.) 170.
Nitrifikationsprozeß in Rücksicht auf die Bodenkultur (Wöllny, E.) 347.
Nitrile, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 135. 593.
Nitrite, alkalische Darst. (Le Roy, G. A.) 239. — Best. nach Peter Gries (Wurster, C.) 814. — spez. Rotation (Perkin, W. H.) 12.
Nitro-acet-anilid, Nitrierung (Wender, V.) 130.
— — toluid, Reduktionsprodd. (Bankiewicz, Z.) 255.
— anilin, Nitrierung (Wender, V.) 130.
— azobenzolnitrat (Remsen, I. u. Graham, R. O.) 288.
— benzaldehyd, Darst. aus o-Nitrobenzylchlorid (Fischer, E.) 1008*.
— benzenyl-äthoxynitril (Weise, J.) 922.
— — amidoxim (Weise, J.) 922.
— — — kohlensäureäthyläther (Weise, J.) 922.
— — azoxim-acetäthenyl (Weise, J.) 922.
— — — äthenyl (Weise, J.) 922.
— — — benzenyl (Weise, J.) 922.
— — imidoximcarbonyl (Weise, J.) 922.
— benzoësäure (Kastle, J. H.) 127.
— benzoësulfinid (Kastle, J. H.) 128.
— benzylform-anilid (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— — toluid (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— campher, isomere (Berthelot u. Petit, P.) 366.
— carbopyrrolss. (Anderlini, F.) 912.
— chinolin (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501.
— chlortoluylsäure (Claus, A. u. Davidsen, N.) 180.
— cumarin (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501.
— — säure (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501.
— diazobenzolnitrat (Remsen, I. u. Graham, R. O.) 289.
— diimidohydrochinon (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— dioxychinon (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— malonsäureäther (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 360.
— methoxy-benzaldehyd (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501; (Rieche, F.) 792.
— — zimmt-aldehyd (v. Miller, W. und Kinkelin, F.) 501.
— — — säure (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501.
— methylhydantoin (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 361.
— naphtalinsäure, Derivv. (Kehrmann, F. u. Weichart, O.) 502.
— oxybenzoësäure (Remsen, I. u. Graham, R. O.) 289.
— phenyl-butanhydroxydicarbonsäure (Einhorn, A. u. Gehrenbeck, C.) 927.

Nitro-acet-butindicarbonsäure (Einhorn, A. u. Gehrenbeck, C.) 926.
— — hydrazine, symmetrische, d. aromatischen Reihe (Willgerodt, C.) 873.
— phenylendiamin (Hinsberg, O. und v. Udránszky, L.) 1026.
— piperidin (Franchimont, A. P. N. und Klobbie, E. A.) 361.
— prussidnatrium als Reagens a. kaustische Alkalien u. alkalische Erden (Brunner, H.) 376.
— salicylaldehyd (v. Miller, W. u. Kinkelin, F.) 501.
— sulfobenzoësäure (Kastle, J. H.) 127.
— toluolsulfamid, Oxydation (Noyes, W. A. u. Wiley, W. B.) 134.
— uracil, Alkylderivv. (Behrend, R.) 648; (Lehmann, M.) 649.
— verbb., spez. Rotation (Perkin, W. H.) 12.
— zimmtaldehyd, Derivv. (Einhorn, A. u. Gehrenbeck, C.) 926.
— — aldoxim (Einhorn, A. u. Gehrenbeck, C.) 926.
Nitrol-amine (Übers.) 6.
— benzylamin (Wallach, O. u. Conrady, E.) 184. 186.
— piperidin (Wallach, O.) 184. 186.
Nitrosate (Übers.) 6.
Nitrosite (Übers.) 6.
Nitroso-azobenzol (Willgerodt, C. u. Hermann, B.) 685.
— campher, oxydierende Wirkung unter d. Einfl. d. Lichtes (Cazeneuve, P.) 412.
— dinitroazobenzol (Freund, M.) 289.
— dioxychinolin Bischoff, C. A.) 90.
— naphtoresorcin (v. Kostanecki, St.) 84.
— nitrate (Übers.) 6.
— nitrite (Übers.) 6.
— tetrahydroäthylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Müller, R.) 87.
— tolylmethylketon (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 914.
Nomenklatur 962; (Ladenburg, A.) 987. — Änderungen seit 1887 (Wagner, J.) 1. 65. — der Pyronverbb. (Guthzeit, M. u. Dressel, O.) 369.
Normalacetopropylalkohol (Lipp, A.) 24.
Nucleïne (Kossel, A.) 143. 504; (Liebermann, L.) 335.
Nufsöl, blond (Wallenstein, F.) 992.

Oazoxime (Übers.) 4.
Oberfranken, hydrographische Verhältnisse (Späth, E.) 896.
Obst-kraut, Unterscheidung v. Rübenkraut (König, J. u. Wesener, M.) 525.
— weine, mangelhafte Gärung (Nefsler, J.) 774.
Öl, ätherisches, d. Blätter v. Laurus nobilis — (Barbaglia, G. A.) 290. — fettes, von Cyperus esculentus (Hell, C. u. Twerdomedoff, S.) 440.
Öl-ausscheidungen aus Araucarien (Heckel, E. u. Schlagdenhauffen, F.) 595.
— bleiche (Frank) 425.
— kuchen, indische (König, J.) 488.
— säuren (Hazura, K.) 25; (Benedikt, R. u. Hazura, K.) 318. — Molekulargewicht (Schulz, O.) 985. — Oxydation (Spiridonoff, N.) 679. — trocknende (Hazura, K.) 25.
Öle, ätherische (Wallach, O.) 183. 185. — antiseptische Wirkg. (Cadéac u. Meunier, A.) 1030. — Best. (Wallach, O.) 183. — Entdeckung v. Verfälschungen (Williams, R.) 864. — von Myrcia acris (Mittmann, O.) 289. — Prüfung durch Jod (Snow, H. W.) 303.
— fette, Analyse (Muter, J. u. de Koninck, L. L.) 384; (Jean, F.) 1070. — Brechungsexponenten (Strohmer, F.) 213. — Entfernung d. ranzigen Geschmackes (Passerini, N.) 807. — Nachw. v. Mineralöl (Holde) 522. — nicht trocknende (Hazura, K. und Grüssner, A.) 317. — optische Analyse (Amagat, E. H. und Jean, F.) 943. — Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 215. — spez. Gew. (Crampton, C. A.) 119. — Reaktionen mit Silbernitrat Brullé, R.) 380. — trocknende, Darst. (Kehrer) 429. — Unters. (Schädler) 861. — Verfälschung (Girard, P. J. S.) 475. — zähflüssige, Nachw. von W. (Holde) 522.
Oiazin (Übers.) 4.
Oiazol (Übers.) 4.
Oïdium (Joulie, H.) 776. — lactis 261.
Okklusion v. Gasen bei d. Elektrolyse d. Kupfersulfats (Soret, A.) 277.
Oktacetylsaccharose (Übers.) 836.
Oktohydronaphtochinolin (Bamberger, B.) 573.
Oleïn, Prüfung auf Leinölsäure (Hazura, K.) 213.
Oleorefractometer (Jean, F.) 1071.
Oleostearin, spez. Gew. (Crampton, C. A.) 120.
Olibanumöl (Wallach, O.) 183.
Olivenöl, Nachw. von Baumwollsamenöl (Bechi, E.) 392; (Leone, T.) 515; (Deiss) 719. — Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 215. — spez. Gew. (Crampton, C. A.) 120.
Olivenöle verschiedener Herkunft (Archbutt, L.) 886.
Olivinfels aus Pike County (Branner, J. C. u. Brackett, R. N.) 486.
Opal (Kunz, G. F.) 479.
Ophiolithe, tertiäre, in Toskana (Lotti, B.) 934.
Opiansäure (Kerstein, W.) 91; (Freund, M. u. Lachmann, S.) 768.
Ophioxylin (Übers.) 67.
Opium, Best. d. Morphins (Flückiger, F. A.) 715; (Petersen, A.) 999; (Ritsert, E.)

1000. — gerichtlich-chemischer Nachw. (Küster, P. u. Hilger, A.) 717.
Organgenblütenw., Wirkg. v. weifsem Antimonoxyd u. Glycerin (Arnozan) 562.
Oranische Verbb., Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 17.
Orthokieselsäure (Becker, G. F.) 558.
Osazone (Übers.) 6. — Schmelzpunkte (Beythien, K. u. Tollens, B.) 972.
Osmotischer Druck, Beziehung zur Gefrierpunktserniedrigung u. d. Leitungsfähigkeit (Reicher, L. Th.) 176. — als Mittel zur Best. d. Molekulargewichts (Ladenburg, A.) 278.
Osone (Übers.) 6. 547.
Osotetrazone (Übers.) 6.
Osotriazone (Übers.) 6.
Ottilienquelle in Suhl (Reichardt, E.) 568.
Oxäthyl-amidophenol (Knorr, L.) 760.
— anilin (Knorr, L.) 760.
— anisidin (Knorr, L.) 760.
— benzamidbromhydrat (Gabriel, S.) 684.
— methylanisidin (Knorr, L.) 760.
— diamidotoluol (Bankiewicz, Z.) 255.
Oxalamidoxim (Fischer, E.) 686.
Oxalen-anilidoamidoxim (Tiemann, F.) 687.
— diamidoxim (Ephraim, J.; Tiemann, F.) 687.
— essigester (Pinner, A.) 976.
— molybdänsäure (Péchard, E.) 70.
— säure-amidoxin (Tiemann, F.) 687. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— — nitril, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 136.
— toluid, Nitroderivv. (Mixter, W. G. u. Kleeberg, F.) 135.
Oxalinbasen (Radziszewski) 985.
Oxalyldimethylhydrazin (v. Brüning, G.) 591.
Oxaminsäure (Ölkers, L.) 318. 681.
Oxazinreihe, Synthesen (Knorr, L.) 759.
Oxazole (Übers.) 5.
Oximido-gruppe, Struktur (Auwers, K. u. Dittrich, M.) 689.
— verbb., Umlagerung (Beckmann, E.) 138. 139; (Erdmann, H.) 570.
Oxy-acanthin (Schmidt, E.) 578.
— äthenyldiamidotoluol (Bankiewicz, Z.) 255.
— äthyl-acetamid (Gabriel, S.) 685.
— — methylamin (Knorr, L.) 760.
— amylennaphtochinon (Hooker, S. C. u. Greene, W. H.) 658.
— benzaldehyde, mononitrierte (Tiemann, F.) 791.
— benzoësäuren, Darst. (v. Heyden Nachf. F.) 1008*. — jodierte (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— benzyl-amin (Salkowski, H.) 753.
— — cyanid (Salkowski, H.) 753.
Oxy-benzylsenföl (Salkowski, H.) 753.
— butyramidin (Pinner, A.) 976.
— carboxyldiphenylmiazin (v. Meyer, E.) 876.
— chinolin, Alkylierung (Lippmann, E. u. Fleissner, F.) 877.
— citraconsäure (Melikoff, P. u. Feldmann, M.) 646.
— diäthylmiazin (v. Meyer, E.) 876.
— diphenylamin, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 64*.
— hydrastinin (Freund, M.) 575.
— hydrochinon, Verh. gg. Äthyljodid (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71.
— hydrolapachosäure (Hooker, S. C. und Greene, W. H.) 658.
— isopropylmethyloxypyrimidin (Pinner, A.) 976.
— isopropylphenyloxypyrimidin (Pinner, A.) 976.
— juglon (I) (v. Kostanecki, St.) 85.
— miazine (v. Meyer, E.) 876.
— myristinsäure (Hell, C. u. Twerdomedoff, S.) 440.
— naphtochinon (v. Kostanecki, St.) 85.
— — monoxim (v. Kostanecki, St.) 84.
— naphtoësäure (Rabe, H.) 977.
— naphthydroxamsäure (Jeanrenaud, M.) 39.
— naphtyloxyphenylketon (Phomina, E.) 762.
— nitromaleïnimid (Ciamician, G. u. Silber, P.) 493.
— oxime (v. Kostanecki, St.) 85.
— phenacetonitril ((Salkowski, H.) 753.
— phenyl-essigsäure (Salkowski, H.) 753. — Derivv. (Salkowski, H.) 752.
— — tolylamin, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 64*.
— pyrimidine (v. Meyer, E.) 876.
— sapogenin (Barth, L. u. Herzig, J.) 50.
— sulfobenzid, Nitrierung (Tassinari, G.) 496.
— terephtalsäure, Reduktionsprodukte (Baeyer, A. u. Tutein, F.) 743.
— toluchinazolin (v. Niementowski, S.) 332.
— tolyl-harnstoff (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— — phenyl-harnstoff (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— — — thioharnstoff (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
Oxydation in feuchtem und trockenem Sauerstoff (Bremridge, R. H. u. Baker, B.) 232. — im Organismus, Einfl. d. Alkalien (Taniguti, K.) 696. — im Tierkörper (Traube, M.) 234.
Oxydationsversuche mittels d. galvanischen Stromes (Smith, E. F.) 12.
Ozokerit, Nachw. im Bienenwachse (Hager, H.) 815.
Ozon (Hoppe-Seyler, F.) 840. — in d. Atmosphäre (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 842.

— Bildg. bei der lebhaften Verbrennung (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 841. — Siedepunkt (Olszewski, K.) 14.
Ozonwasser (Egeling, C. G.) 341.

Palladium, Atomgewicht (Keiser, E. H.) 244.
Palmenöl, Unters. (Ferrier, C.) 704.
Palmkernöl (Valenta, E.) 178.
Papaverin (Roser, M.) 572.
— Alkylhalogenverbb. (Goldschmidt, G.) 879.
— säuren (Goldschmidt, G. u. Strache, H.) 880.
— — anhydrid (Goldschmidt, G. u. Strache, H.) 87.
Papayafleischpepton (Rüger, C.) 339.
Papier, Best. d. Holzschliffs (Goddefroy, R.) 218. — Prüfung, neue Methode (v. Höhnel, F.) 218.
Parbansäuren, Erhitzen mit KOH (Emich, F.) 322.
Paradol, Molekulargewicht (Magnanini, G.) 318.
Paraffin, Ggw. im Rohpetroleum (Partridge, E. A.) 428. — Nachw. im Bienenwachse (Hager, H.) 815. — in Kohlenteerölen (Staveley, W. W.) 959.
— öl, Fabrikation (Stuart, D. R.) 248°.
Paragalaktin (Übers.) 67.
Paraldehyd, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23. — Nachw. von Jodäthyl u. Zink (Wwedensky, W.) 178.
Paraweinsäure (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
Paridin (Übers.) 67.
Paristyphin (Übers.) 67.
Parkesprozeſs, Abänderung (Rösing, B.) 529
Pazoxine (Übers.) 4.
Pazthin (Übers.) 4.
Pektinsubstanzen d. Rübe (Weisberg, J.) 828. — Vorkommen in d. Pflanzen (Mangin, L.) 938.
Pellagra (Paltauf u. Heider) 600.
Penicillium glaucum 261.
Penta-benzoylverbb. (Baeyer, A. u. Kochendörfer, E.) 745.
— acetyl-glykose (Über.) 726.
— — dextrose (Erwig, E. u. Königs, W.) 250.
— chlorketohydronaphtalin (Zincke, Th.) 83.
— methyl-benzoësäure (Jacobsen, O.) 72. 73.
— — benzol, Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 356.
— — dihydropyridin (Anderlini, F.) 593. — Einw. v. Methyljodid (Anderlini F.) 594.
— — phenylglyoxylsäure (Jacobsen, O.) 72.
— methylen, Derivv., Überführung in solche d. Benzols, Pyridins u. Thiophens (Hantzsch, A. 574.
Penta-methyl-bromide (Gustavson, G. und Demjanoff, N.) 178.
— — diamin, Vorkommen bei Cystinurie (v. Udránszky, L. u. Baumann, E.) 296.
— — glykol (Gustavson, G. u. Demjanoff, N.) 178.
— oxypentan (Übers.) 780.
Pentylamin (Tafel, J.) 447.
Pentylen-glykol (Lipp, A.) 909.
— oxyd (Lipp, A.) 909.
Peptone (Rüger, C.) 339.
Perchlor-butin (Hoffmann, C.) 37.
— dioxyphenylen (Hugounenq, L.) 558.
Pergamentpapier, Konst. (Guignet, Ch. E.) 124.
Peridotit aus Pike County (Branner, J. C. u. Brackett, R. N.) 486.
Peronospora viticola, Bekämpfung (Freda, P.) 774; (Cuboni, G.) 952; (Joulie, H.) 775.
Petragit (Muck) 429.
Petrographie Brasiliens (Peter August v. Sachsen-Coburg) 1068.
Petrole, natürliche, Konst. (Le Bel, J. A.) 959.
Petroleum aus Birma (Romanis, R.) 272. — Ggw. von Paraffin (Partridge, E. A.) 428.
Petropolis, Gesteine (Peter August v. Sachsen-Coburg) 1068.
Pfeffer, Prüfung (Pinchon, A.) 946. — Unters. (Weller, H.) 524. — Verfälschung (Stoddart, F. W.) 474.
— sorten (Böttger) 807.
Pferdefett (Lenz, L.) 491.
Pflanzen, Abhängigkeit d. äufseren Erscheinung v. d. Nährbestandteilen des Bodens (Ville, G.) 1051. — Kohlenstoffernährung (Bokorny, Th.) 1052.
— öle, Verfälschung (Girard, P. J. S.) 475. 863. 864.
— stoffe, spezifische Verbreitung in der Pflanzenwelt (Schär, E.) 466.
— zellen, Verhalten zu alkalischer Silberlsg. (Loew, O. u. Bokorny, Th.) 849; zu stark verdünnter alkalischer Silberlsg. (Loew, O. u. Bokorny, Th.) 48. — Wrkg. oxydierter Eisenvitriollsg. (Bokorny, Th.) 692.
— — membranen, chemische Zus. (Schulze, E.) 49.
Phanofuchsin (Mathieu, L. u. Morfaux, J.) 616.
Pharmakolith, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Pharmazie bei d. alten Kulturvölkern (Berendes) 766. 767. 989. 1032.
Phen (Übers.) 4.
— acetid (Wender, V.) 126. — Acetylderiv. (Wender, V.) 126.
— acetin, Fabrikation (Riedel, J. D.) 769. — Löslichkeit (Fischer, B.) 561. —

Unterscheidung v. Acetanilid (Ritsert, E.) 707.
Phen-acyl (Übers.) 65.
-- allyldihydrothiomiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— anthren, Verbrennungswärme (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 356.
— — chinon, Oxime (Auwers, K. u. Meyer, V.) 688.
— — — dioxim (Auwers, K. u. Meyer, V.) 688.
— — — oxim (Wegerhoff, P.) 138.
— anthrolin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 916.
-- azimiazol (Übers.) 5.
— azoxin (Übers.) 5.
— diacipiazin (Übers.) 4.
— dihydroacimiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 497.
— miazine (Übers.) 5.
— morpholin (Knorr, L.) 671. 760.
-- oxakrylsaures Natron (Erlenmeyer jun., E.) 252.
— uvinsäure (Fittig, R. u. Parker, G.) 680.
Phenakit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Phenetol, Verh. gg. Propionylchlorid (Gattermann, L.) 72.
Phenol, Best. d. Molekulargewichts (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23. — Chlorierung (Hugounenq, L.) 558. — Einw. v. PCl_5 (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649; Propionyl- u. Butyrylchlorid (Perkin, W. H.) 405. — Spaltungsprodd. durch Chlor (Hantzsch, A.) 37.
— äther, Alkylenderivv. (Gattermann, L.) 72.
— disulfonsäure (Allain-Le Canu, J.) 749.
— quecksilber (Merck, E.) 342.
— phtaleïn als Indikator (Allen, A. H.) 54.
— reihe, isomere Umlagerung (Ling, A. R.) 405.
— sulfonsäuren (Allain-Le Canu, J.) 446. 559.
Phenole, Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Bindungswechsel (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71. — Einw. v. nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 873. — Farbenrkk. (Gutzkow, P.) 704. — jodierte (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749. — mehratomige, Einw. v. Borax (Lambert, A.) 71. — Quecksilberverbb. (Merck, E.) 342.
Phenyl-acetoisokrotonsäure (Erdmann, H.) 1026.
— acetylen, Überführung in Phenyläthylen (Aronstein, L. u. Hollemann, A. F.) 23.
— acrylsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— äthylamin (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366.
— allenylamidoxim, Abkömmlinge (Wolff, H.) 920.)
— allophansäurebenzyläther (Traube, W.) 322.
Phenyl-amido-milchsäure (Erlenmeyer jun., E.) 252.
— — naphtylharnstoff (Bamberger, E. u. Schieffelin, W. J.) 329.
— angelikalakton (Erdmann, H.) 1048.
— asparaginsäure, Derivv. (Kusserow, R.) 255.
— azokrotonsäureäthylester (Schönbrodt, R.) 653.
— benzylbenzyl-harnstoff (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366.
— — thioharnstoff (Leuckart, R. u. Janssen, H.) 366.
— brenztraubensäure, Synthese (Erlenmeyer jun., E.) 252.
— cyanbrenztraubensäureester (Erlenmeyer jun., E.) 252.
— diacetyl (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— diacipiperazin (Bischoff, C. A.) 451.
— dihydrochinazolin (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— diketo-butan (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— — propan (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— dimethyl-oxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — pyrazolon (Pellizari, G.) 330.
— erythrosazon (Übers.) 781.
— essigsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— formosazon (Übers.) 782.
— glycinphenylamidoessigsäure (Bischoff, C. A.) 450.
— glycinylphenylglycin (Bischoff, C. A.) 450.
— glykosazon (Übers.) 547. 726.
— harnstoff, Erhitzen mit KOH (Emich, E.) 322.
— hydrazide, Bildg. (Fischer, E. u. Passmore, F.) 1045.
— hydrazidmalonsäure (Fischer, E. und Passmore, F.) 1045.
— hydrazin, anorgan. Derivv. (Michaelis, A.) 757. — Reaktionen (Fischer, E.) 686. — gegen d. Verhalten d. Zuckerarten (Übers.) 546.
— — acetylurethan (Andreocci, A.) 588.
— — arbeiten (Beythien, K. u. Tollens, B.) 972.
— hydrazine, unsymmetrische sekundäre (Philips) B.) 410.
— hydrazone (Übers.) 546; (Fischer, E. u. Ach, F.) 651.
— hydrazonlävulinsäure, Anhydrid (Ach, F.) 650.
— imidazol (Wohl, A. u. Marckwald, W.) 79.
— — ylsulfon (Wohl, A. u. Marckwald, W.) 79.
— imido-diessigsäure (Hausdörfer, A.) 454.
— — diessigsäureanilidester (Hausdörfer, A.) 454.
— — diessigsäuremonoanilid (Hausdörfer, A.) 454.

Phenyl-indole, Bildg. durch isomere Umwandlung (Ince, W. H.) 81.
— ketodihydrochinazolin (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— maltosazon (Übers.) 836.
— methyl-acetonyloxypyrimidin (Pinner, A.) 976.
— — äthyloxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — benzyloxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — chlorpyridazon (Ach, F.) 651.
— — isonitrosopyrazolon (Schönbrodt, R.) 652; (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 911.
— — mesoxylpyrazolon (Pellizari, G.) 329.
— — methylenpyrazolon (Pellizari, G.) 330.
— — monazol (Kohlrausch, K.) 592.
— — oxypyrimidin (Pinner, A.) 657. 976.
— — — essigester (Pinner, A.) 976.
— — — essigsäure (Pinner, A.) 975. 976.
— — — propionsäure (Pinner, A.) 976.
— — pyrazol (Ach, F.) 651.
— — pyrazolcarbonsäure (Ach, F.) 651.
— — pyrazolon (Pellizari, G.) 330; (Ach, F.) 651; (Schönbrodt, R.) 653.
— — — azobenzol (Leuckart, R. u. Holtzapfel, W.) 181; (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 911.
— — — malonylharnstoff (Pellizari, G.) 330.
— — — tartronylharnstoff (Pellizari, G.) 329.
— — — tartronylimid (Pellizari, G.) 329.
— — pyridazon (Ach, F.) 651.
— — pyrrolidoncarbonsäure (Kühling, O.) 748.
— — triazenyl-amidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— — — azoximäthenyl (Bladin, J. A.) 448.
— — — azoximbenzenyl (Bladin, J. A.) 448.
— morpholin (Knorr, L.) 760.
— oxypyrimidin (Pinner, A.) 657.
— — carbonsäure (Pinner, A.) 657. 975.
— oxysulfoharnstoff (Fischer, E.) 686.
— phosphorigsäuredichlorid (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
— phosphorsäuretetrachlorid (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
— piperazin (Bischoff, C. A.) 451.
— piperidylmilchsäure (Erlenmeyer jun., E.) 252.
— propionsäure, Überführung in Zimmts. (Aronstein, L. u. Hollemann, A. F.) 28. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— propylamin (Tafel, J.) 447.
— pyrazol, Bromderivv. (Balbiano, L.) 78. — Einw. d. Säurechloride (Balbiano, L.) 78.
— salicylsäure (Arbenz, C.) 73.
— selenür (Chabrié, C.) 408.
— senföl, Einw. v. Chlorsulfonsäure (Pawlewski, B.) 690.
— sulfon-acetsäureäthyläther (Otto, R. u. Rössing, A.) 252.
Phenyl-sulfonnatracetsäureäthyläther (Otto, R. u. Rössing, A.) 253.
— tetrahydro-chinazolin (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— — naphtobenzylharnstoff (Bamberger, E. u. Helwig, H.) 690. 691.
— tetrazenylamidoxim (Bladin, J. A.) 448.
— thioharnstoff, Einw. v. H_2O_2 (Hector, D. S.) 79.
— thiophen (Renard, A.) 1021.
— — disulfosäure (Renard, A.) 1021.
— urazol (Übers.) 5.
— xylosazon (Wheeler, H. J. u. Tollens, B.) 789.
Phenylen-diamin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 916. — Oxydation (v. Bandrowski, E.) 77; (Kehrmann, F.) 684.
— — disulfosäure, Darst. (Reverdin, F. u. de la Harpe, Ch.) 832*.
— — merkaptan (Bernthsen, A.) 76.
— — salze, thermische, Bildg. (Vignon, L.) 736.
— — thiosulfosäure (Bernthsen, A.) 76.
— diamine, Benzylderivv. (Meldola, R. u. Coste, J. H.) 409. 591. — Kondensation mit Butylaldehyden (Lassar-Cohn) 1045.
Philothion (Übers.) 170.
Phlobaphen (Schiff, H.) 251.
Phloridzin, Wirk. a. d. Organismus (Quinquaud) 376.
Phloroglucin (Skraup, Z. H.) 871. — Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 363; v. Phenylhydrazin (Baeyer, A. und Kochendörfer, E.) 744.
— gerbs. (Schiff, H.) 250.
Phlorose (Übers.) 545.
Phosphate, Analyse (Lasne, H.) 809. — Düngungsverss. (Kuthe) 432°. — kalkreiche, Behandlung mittels schwefliger Säure (Solvay u. Co.) 350*. — Wirk. auf d. Kultur v. Cerealien (Raulin, G.) 773.
Phosphoniumsulfat, Existenz (Besson, A.) 965.
Phosphor, Best. im Phosphorzinn (Hempel, (W.) 939. — DD. (Übers.) 273.
Phosphorige Säure (Amat, L.) 19.
Phosphorigsäuretriphenyläther (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
Phosphorsäure, Best. bei Ggw. v. Kiesels. (Preis, K.) 57. — Best. in d. Thomasschlacke (Arth, G.) 810. — mineralischen Ursprunges, Best. (Stoklasa, J.) 57. — Reinigung durch Osmose (Meyer, Th.) 310. — d. Thomasschlacke, Assimilierbarkeit (Petermann, A.) 1036.
Phosphorwolframss. (Péchard, E.) 556.
Photographie, Anw. gefärbter Gläser (Delaurier) 427.
Photographische Abdrücke, Übertragen a. Porzellan u. Fayence (Godard, E.) 248°.
Phtalaldehydsäure (Ehrlich, E.) 797.

Phtalsäure, Krystallform (Muthmann, W. u. Ramsay, W.) 649. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— anhydrid, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber C. und Langbein, H.) 551.
— ester, Einw. von Propionsäureester (Wislicenus, W. u. Kötzle, A.) 182.
Phtalsaure Salze, Krystallform (Muthmann, W. u. Ramsay, W.) 649.
Phyllitgneise (v. Camerländer, C.) 1068.
Physostigmin, Krystallform (Höfinghoff, E.) 250.
Phytosterin (Kerstein, W.) 92; (Bukowsky, A.) 1156.
Pialdin (Übers.) 5.
Piazin (Übers.) 4. 5.
Piazine, hydrierte (Bischoff, C. A.) 452.
Picen, Bild. (v. Boyen, E.) 287.
Pickeringit (Ochsenius, C.) 892.
Picolins. (Blau, F.) 450.
Pikolyl-alkin (Ladenburg, A.) 987.
— methylalkin (Ladenburg, A.) 987.
Pikrylhydrazine, symmetrische (Willgerodt, C.) 873.
Pikrins., neue Verb. (v. Asbóth, A.) 423.
Pilze d. edlen Käse 261.
Pimmelins., Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
Pinakonhydrat, Best. d. Molekulargew. (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23.
Pinen im Bayöle (Mittmann, O.) 290.
Pinenreihe (Wallach, O.) 184.
Pinol (Wallach, O. u. Otto, A.) 976.
— glykoläther (Wallach, O. u. Otto, A.) 977.
— nitrol-amin (Wallach, O. u. Otto, A.) 977.
— — anilin (Wallach, O. u. Otto, A.) 977.
— — benzylamin (Wallach, O. u. Otto, A.) 977.
— — piperidin (Wallach, O. u. Otto, A.) 977.
— — naphtylamin (Wallach, O. u. Otto, A.) 977.
Pinus Abies, Terpene d. Öles (Kurilow, B.) 985.
— Cembra, Terpen d. Harzes (Flawitzky, F.) 986.
Pipekolyl-alkin (Ladenburg, A.) 987.
— methylalkin (Ladenburg, A.) 987.
Piperazin (Übers.) 5.
Piperazine (Bischoff, C. A.) 450. 451.
Piperidein (Übers.) 4. — (Lellmann, E. u. Schwaderer, R.) 88. — Derivv. (Lellmann, E. u. Schwaderer, R.) 88.
Piperidinbasen (Wallach, O.) 184. — sauerstoffhaltige, Synthese (Ladenburg, A.) 987.
Piperidylbenzoylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 925.
Piperylurethan (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 361.
Pipette zum Abmessen v. Zuckerlösungen (Crampton, C. A.) 506. — mit Saugvorrichtung (Stroschein, E.) 114.
Pipolylmethylalkin (Ladenburg, A.) 987.
Pirylen (Übers.) 67.
Platin, Einw. v. Si (Warren, H. N.) 284. — elektromotorisches Verhalten in Überschwefels. (Richarz, F.) 433. — Glühen in Alkoholdämpfen (Fuchs, K.) 176.
— chlorid, Darst. (Pigeon, L.) 69.
— tiegel, Erhitzen (v. Jüptner, H.) 1011.
Platinate, krystallisierte alkalische u. erdalkalische (Rousseau, G.) 400.
Plattnerit v. Idaho (Wheeler, H. A.) 479.
Pleonast v. Monzoni (Cathrein, A.) 263.
Pleonectit (Igelström, L. J.) 892.
Polarisation (Pellat, H.) 277. — Einfl. des Bleiessigniederschlages (Ziegler, S.) 201. — elektrolytische, durch die Metalle (Piltschikoff, N.) 11.
Poltiglia bordolese (Comboni, E.) 952.
Polykiesels. (Becker, G. F.) 553.
Polymerisation v. Verbb. mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen (Lellmann, E.) 89.
Polythionsäuren (Berthelot) 310.
Portlandcement 248°. — Abbinden (Heintzel, C.) 420. — Einfl. d. Chlorcalciums auf d. Abbinden (Candlot) 270. — Erhärtungstheorie (Zulkowski, K.) 421. — s. auch Cement.
Poudre céleste (Joulie, H.) 776.
Präservierungssalz v. Gebr. Gause (Polenske, E.) 97. — v. R. Liesenthal (Polenske, E.) 97.
Präzipitationswärme d. Fluoride (Petersen, E.) 898.
Prehnit (Cathrein, A.) 262.
Prehnitoldicarbonsäure (Jacobsen, O.) 72.
Primulin (Gattermann, L. u. Jacobsen, P.) 181. — Konst. (Pfitzinger, W. u. Gattermann, L.) 74; (Green, A. G.) 78.
Probleme, chemische, d. Ggw. (Meyer, V.) 557.
Propiolsäuren, substituierte (Mabery, Ch. F. u. Smith, A. W.) 909.
Propionaldehyd, Einw. d. Acetessigäthers in Ggw. einiger zusammengesetzter Ammoniake (Biginelli, P.) 140.
Propionitril, Einw. v. Na (v. Meyer, E.) 179. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 135.
Propionyl-benzoyl (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 754.
— chlorid, Wrkg. auf Phenol (Perkin, W. H.) 405.
— phenol (Perkin, W. H.) 405.
— propionsäure-äthyläther (Hamonet, J.) 787.
— — amid (Otto, R. u. Troeger, J.) 252.
— — nitril (Otto, R. u. Troeger, J.) 251.
Propyl, oxalsaures (Wiens, A.) 910.
— benzoësäure (Widman, O.) 759.
— benzylcyanid (Rossolymo, A.) 73.

Propyl-chlorid, Darst. (Malbot, H.) 439. — Dissociation (Freund) 985.
— chlortoluol, Sulfoderivv. (Carrara, G.) 35. 126.
— cumylbenzylcyanid (Rossolymo, A.) 78.
— gruppe, Umlagerungen (Widman, O.) 758.
— malonsäure. Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
— oxalylchlorid (Wiens, A.) 909.
— phenylessigsäure (Rossolymo, A.) 78.
— pyrrol (Zanetti, C. U.) 319.
Propyliden-diäthylsulfon, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
— dimethylsulfon, physiolog. Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 471.
Protein, Verdaulichkeit (Jordan, W. A., Bartlett, J. M. u. Merill, L. H.) 160. — Einw. gespannter Wasserdämpfe (Neumeister, R.) 188. 797.
— gifte (Martin, S.) 855.
Protophyllin in etiolierten Pflanzen (Timiriazeff, C.) 693.
Protopin (Schmidt, E.) 579.
Pseudo-chinolinanasulfosäure (Lellmann, E. u. Reusch, H.) 188.
— ephedrin (Ladenburg, A. u. Oelschlägel, C.) 455.
— itaconanilsäure (Anschütz, R. u. Reuter, F.) 1017.
Pterocarpin (Cazeneuve, P. u. Hugounenq, L.) 91.
Ptomaine, Vorkommen bei Cystinurie (v. Udránszky, L. u. Baumann, E.) 296.
Ptomaïnvergiftung (Beckurts, H.) 540.
Purpurbakterien (Übers.) 171.
Putrescin (Übers.) 65. — Vork. v. Cystinurie (v. Udránszky, L. u. Baumann, E.) 297.
Pyranilpyroïnsäure (Reissert, A.) 746.
Pyrazin (Übers.) 5.
Pyrazobenzoësäuren (Balbiano, L.) 78.
Pyrazol (Übers.) 5; (Buchner, E.) 681.
— basen (Pellizari, G.) 329. 594.
— gruppe (Balbiano, L.) 78.
Pyrazolin (Ach, F.) 651.
Pyrazoline, Farbenreaktion (Ach. F.) 651.
Pyridin, Derivate auf Pentamethylen (Hantzsch, A.) 574. — Dicarbonsäuren (Goldschmiedt, G. u. Strache, H.) 87. — Verkommen im Amylalkohol (v. Asbóth, A.) 423.
— ammonium (Übers.) 5.
— basen, sauerstoffhaltige, Synthese (Ladenburg, A.) 987.
— carbonsäure (Blau, F.) 450.
— pikrat (v. Asbóth, A.) 423.
— sulfat (Blau, F.) 449.
Pyrimidindicarbonsäuren (Pinner, A.) 657.
Pyrimidine (Übers.) 5; (Pinner, A.) 655. 656. 665. 975.
Pyrit, Analyse (Jannasch, P.) 701. — Aufschliefsung im O (Jannasch, P.) 701. — Best. d. Schwefels (Lunge, G.) 700.
Pyrit-abbrände, Best. d. Schwefels (Lunge, G.) 56.
— ofengase, Ausnutzung d. Wärme (Lunge, G.) 167.
Pyrochroit, künstliche Darst. (Übers.) 833.
Pyrodinvergiftung (Filehne, W.) 605.
Pyrogallol, Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Dithiocarbonsäuren (Lippmann, E.) 870. — ein neues Reagens (Plessy, M.) 860. — Verh. gg. Äthyljodid (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71.
— carbonsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Pyrokolle, Molekulargewicht (Magnanini, G.) 121.
— mellithsäure, Wärmevert. (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
— meter, optisches (Mesuré u. Nouel) 308.
— papaverinsäure (Goldschmidt, G. u. Strache, H.) 880.
— tritarsäure (Fittig, R. u. Parker, G.) 680.
Pyroxene, Hemiëdrie, Williams, C. H.) 887.
Pyroxensyenit (Klemm, G.) 1064.
Pyrrhoarsenit v. Sjögrufvan (Högbom, A. G.) 933.
Pyrrodiazol (Andreocci, A.) 589.
Pyrrol, Umwandlung in Tetramethylendiamin (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 585. — Verh. gegenüber d. Raoult'schen Gesetze (Magnanini, G.) 121. — Verwandlung in Tetramethylendiamin (Ciamician, G.) 494.
— carbonsäuren, Iminanhydride (Magnanini, G.) 121.
— hydroxylamin (Ciamician, G.) 494. — Einw. d. Phenylhydrazins (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 585. — Reduktion (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 585.
Pyrrole, tertiäre, Derivv. (Zanetti, C. U.) 586.
Pyrrolidon (Tafel, J.) 442; (Kühling, O.) 748.
Pyrrolin (Anderlini, F.) 912. — Derivv. (Anderlini, F.) 586.
Pyrrolkalium, Einw. v. Äthyljodid u. Propyljodid (Zanetti, C. U.) 319.

Quadrant, Dezimalteilung (Förster, W.) 575.
Quarz, neue Flächen (Cathrein, A.) 887. — künstliche Darst. (Übers.) 833. — Pseudomorphose nach Apophyllit (Cathrein, A.) 263.
— krystalle, künstl. Darst. (Bruhns, W.) 887.
— zwilling, neuer (Friedel, G.) 162.
Quecksilber, Best. (Feit, W.) 195. — DD. (Übers.) 278. — Einw. v. Si (Warren, H. N.) 284. — elektrolytische Trennung vom Kupfer (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 195. — maßanalytische Best. (Carnot, A.) 514. — Nachw. in Mineralien (Johnstone, A.) 62; in organischen

Fll. (Brugnatelli, E.) 614; in tierischen Sekreten (Merget) 62. — Oxysulfide (Poleck, Th.) 1044.
Quecksilber-chloramidür (André, G.) 69.
— chlorid, antiseptischer Wert (Viquerat, A.) 46.
— chloride,ammoniakalische, Darst. (André, G.) 69. 246. 556.
— cyanid, Nachw. (Vitali, D.) 391.
— dipentamethylphenyl (Jacobsen, O.) 73.
— jodid, antiseptischer Wert (Viquerat, A.) 46.
— luftpumpe nach d. Sprengel'schen Systeme (Kahlbaum, G. W. A.) 619. — verbesserte (Kronecker, H.) 630.
— oxychloride (Thümmel, K.) 284.
— salicylat (Lajoux, H. u. Grandval, A.) 343.
— thermomoter, Ansteigen d. Eispunktes (Allihn, F.) 837.
Quercetin, Derivv. (Herzig, J.) 878.
Quercit, Einw. v. Borax (Lambert, A.) 25.

Raffinosate (Beythien, K. u. Tollens, B.) 970.
Raffinose (Übers.) 65. 545. 886. — Benennung (V.) 395 — Best. (Lindet, L.) 390; im Rohzucker (Breyer, Th.) 201. — Entstehung (Herles, F.) 421. — Gärung (Berthelot u. Loiseau, D.) 869. — invertierte, Verhalten gg. Phenylhydrazin (Beythien, K. u. Tollens, B.) 971. — Molekulargewicht (Übers.) 276. — Nachw. (Herles) 381. — Verbb. mit Basen (Beythien, K. u. Tollens, B.) 970. — Vorkommen in Fabriksprodd. (Wohl u. van Niefsen) 826.
Rahmbestimmungsapp. (de Laval) 205.
Rauch, Verdichtung d. Kohleteilchen (Irvine, R.) 220.
Raum, toter, beim Glühen d. Platins in Alkoholdämpfen (Fuchs, K.) 176.
Reagens, Soldaini'sches, v. konstanter Zus. (Striegler) 711.
Reaktionen, normale u. anormale (Ostwald, W.) 281.
Reaktionsgeschwindigkeit bei d. Inversion v. Rohzucker durch Säuren (Arrhenius, S.) 733. — v. Marmor u. isländischem Kalkspat mit einigen Säuren (Cesaro, G.) 14.
Real American Meat Preserve (Polenske, E.) 97.
Rebe, Aschenbestandteile (v. Wolff, E.) 144.
Rechts-isocamphol (Haller, A.) 413.
— limonen (Wallach, O.) 184.
— terpen d. Nadeln v. d. sibirischen Ceder (Flawitzky, F.) 986.
— weinsäure (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 438.
Reduziersalz (v. Kostanecki, St.) 84.
Refraktionswert für CH_2 (Landolt, H.) 897.
Regenwasser, Gehalt an Salpeters. (Chuard, E.) 476. — von Rothamsted, Gehalt an Salpeters. (Warington, R.) 504. — der Tropen, Menge d. Nitrate (Müntz, A. u. Marcano, V.) 156.
Reinkulturen (Jolles, M.) 464.
Resinatfarben (Müller-Jacobs, A.) 427.
Resorcin, Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Dithiocarbonss. (Lippmann, E.) 870. — Einw. v. Phenylhydrazin (Baeyer, ▶ u. Kochendörfer, E.) 764. — jodiertes (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749. — Unterscheidung v. Carbol- u. Salicyls. (Bodde, H.) 154. — Verh. gg. Äthyljodid (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71.
— allophanat (Traube, W.) 322.
— dibenzoat (Hinsberg, O. u. v. Udránszky, L.) 1026.
Resorcylsäure, Wärmevert. (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Reten, Bildg. (v. Boyen, E.) 287.
Rhamnodiazin (Übers.) 67. 779.
Rhamnolakton (Übers.) 67. 780.
Rhamnosazon (Übers.) 779.
Rhamnose (Übers.) 65. 545. 779. — Oxydation durch Salpeters. (Will, W. u. Peters, C.) 404.
— carbonsäure (Übers.) Reduktion durch Na-Amalgam (Fischer, E.) 680.
— hydrazon (Übers.) 779.
Rhamnoson (Übers.) 779.
Rhodan,spektrokolorimetrische Best. (Krüss, G. u. Moraht, H.) 808.
Rhodiumverbb. (Leidié, E.) 246.
Ricin (Stillmark, H.) 978.
Ricinelaïdinsäure (Grüssner, A. u. Hazura, K.) 25.
Ricinusöl, Prüfung (Gilbert, H.) 997.
Rindsfett, spez. Gew. (Crampton, C. A.) 120.
Roburit 534.
Roggen, Düngungsverss. (Thomas, G.) 432*.
Roggenmehl, Unterscheidung v. Weizenmehl in Backwaren (Soltsien, P.) 215.
Rohfaser (Pfeiffer, Th.) 30.
Rohnaphtalin, Reinigung (Dehnst) 431*.
Rohpetroleum, Ggw. v. Paraffin (Partridge, E. A.) 428.
Rohr, biegsames, mit Wassermantel (Smith, F. J.) 1009.
Rohrzucker (Übers.) 885. — Best. neben Invertzucker u. Raffinose (Wortmann, J.) 711. — Bildg. in etiolierten Keimpflanzen (Schulze, E.) 694. — Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787. — Inversion durch Säuren (Arrhenius, S.) 733. — Löslichkeit in destilliertem W. (Perrier, L.) 123. — ein neues Reagens (Plessy, M.) 860. — Umwandlung in Traubenzucker (Bock, J.) 30.
Rohspiritus, Reinigung (Traube, J.) 829. 830.
Rohzucker, Aschenbest. (Wiechmann, F. G.) 940.

Romit (Vosmaer, A.) 535.
Rosaniline, Synthese, aus aromatischen Amidokohlenwasserstoffen (Mühlhäuser, O.) 110.
Roshydrazin (Übers.) 6.
Rosindole (Übers.) 6.
Rosinen, Analyse (Strohmer, F.) 98.
Rosmarinölcampher (Haller, A.) 256.
Roso-Karmin (Moyret, M.) 533.
Rotationsvermögen, magnetisches, Beziehungen zum Lichtbrechungs- u. -zerstreuungsvermögen (Gladstone, J. H. u. Perkin, W. H.) 393; v. Stickstoffverbb. (Perkin, W. H.) 12. — substituierter Ammoniake (Le Bel, J. A.) 785.
Rotzkrankheiten d. Pflanzen (Heinz, A.) 46.
Rotwein, Prüfung auf fremde Farbstoffe (Mansfeld, M.) 63.
Rotweinfarbstoff (Heise, R.) 953.
Rubeanwasserstoff (Ephraim, J.) 687; (Formánek, J.) 912.
Rubidium, Verbindungsenergie (Beketoff, N.) 245.
Rubin, künstliche Darst. (Übers.) 933.
Rüben, Kopfdüngung mit Chilisalpeter (Morávek, J.) 432°. — Wasserdigestion (Baumann, J.) 1003.
— analyse, indirekte (Sidersky, D.) 524. — (Pellet, H.) 391.
— kraut, Unterscheidung v. Obstkraut (König, J. u. Wesener, M.) 525.
— mark, lösbare Bestandteile (Wohl, A. u. v. Niessen, K.) 1003.
Rüböl, Prüfung mittels Phenol (Salzer, Ph.) 216.
Rückflufskühler (Hertkorn, J.) 839.
Rührer zum Gebrauch bei Schmelzpunktsbest. (Holten, E. C.) 116.
Rum, Analyse (Richter, H.) 943.
Ruthenium, Atomgewicht (Joly, A.) 69.
— kaliumnitrite (Joly, A. und Vèzes, M.) 968.
— verbb., ammoniakalische (Joly, A.) 245.

Saccharin (Petschek und Zerner) 473. — Eigenschaften (Stift, A.) 150. — Einfl. auf d. Verdauung (Plugge) 298. — als Konkurrent d. Rübenzuckers (Strohmer, F.) 168. — Nachw. 615. — Unters. (Remsen, I. u. Burton, W. M.) 874. — das Vorgehen d. europäischen Staaten gegen dass. 529.
— säurephenylhydrazid (Fischer, E. und Passmore, F.) 1045.
Saccharomyces Kefir (Beyerinck, M. W.) 461.
— mycoderma (Ravizza, F.) 425.
— — Einw. auf Wein (Kramer, E.) 1028.
— im Sauerteig (Peters, W. L.) 847.
— arten, Unterscheidung (Sykes, W. J.) 456.
Saccharose (Übers.) 835. — Best. (Lindet, L.) 390. — Inversion (Omeis, Th.) 587.
Saccharosen (Übers.) 545.
Säuerling v. Dragunje (Ludwig, E.) 265. — von Kiseljack (Ludwig, E.) 264. — von Ljeskovica (Ludwig, E.) 264.
Säuerlinge in d. Nähe v. Zepče (Ludwig, E.) 264.
Säureäther, Einw. d. Hydroxylamins (Jeanrenaud, M.) 39.
Säurechloride, Bildung bei d. Einw. von Schwefelsäurechlorhydrin (Carrara, G.) 589.
Säureheber (Bode, F.) 837.
Säuren, organische, Affinitätsbest. (Lellmann, E.) 866. — Affinitätsgröfsen (Ostwald, W.) 14. — eiweifssparende Wirkg. (Weiske, H. u. Flechsig, E.) 1061.
— d. Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$, Molekulargewicht (Schulz, O.) 985. — Stärke (Arrhenius, S.) 678. — ungesättigte, Anlagerung v. Hallogenverbb. (Michael, A.) 489. — Verbreitung in d. Pflanzenwelt (Schär, E.) 144. — d. Zuckergruppe, Reduktion (Fischer, E.) 680.
Säurepumpe (Dennis, L. M.) 117.
Safran, Fälschungen (Kayser, R.) 99. — gefälschter (Ferrand, E.) 982. — grobe Fälschung (Lehmann, E.) 99. — neue Verfälschung (Halmes, E. M.) 99.
Safranine (Übers.) 5.
Safraninvergiftung (Weyl, Th.) 856.
Safrol, Einw. v. Phenolen (Ihl, A.) 267. — Konst. (Poleck, Th.) 1025.
Salbeiöl (Wallach, O.) 183.
Salicenyl-äthoximchlorid (Spilker, A.) 1027.
— amidoxim (Miller, J. A.) 1048; (Spilker, A.) 1027.
— — äthyläther (Spilker, A.) 1027.
— — sulfosäure (Spilker, A.) 1027.
— azoxim-äthenyl (Spilker, A.) 1027.
— — benzenyl (Spilker, A.) 1027.
— phenyluramidoxim (Spilker, A.) 1027.
— uramidoxim (Spilker, A.) 1027.
Salicyl-amid (Spilker, A.) 1027.
— hydroxamsäure (Jeanrenaud, M.) 39.
— säure, Anwesenheit in Liliaceen (Griffiths, A. B.) 466. — Einw. von PCl_5 (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649. — stickstoffhaltige Abkömmlinge (Spilker, A.) 1027. — Unterscheidung v. Resorcin (Bodde, H.) 154. — Verunreinigung und Prüfung (Fischer, B.) 198. — Verbb., Schmelzpunkt (Perkin, W. H.) 407.
— sulfosäure als Eiweifsreagens (Roch, G.) 703.
— thioamid (Spilker, A.) 1027.
Salicylol-phenylendiamin (Schiff, H. und Vanni, A.) 917.
— toluylendiamin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 917.
Salpeter, Vorkommen in einem Eruptivgestein (Steinmann) 576.
Salpeter-säure, Bedingungen d. Einw. (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 283. — Best. in

Trinkwässern (Hooker, S. C.) 192. — Bildung im Speichel (Wurster, C.) 798. — Einw. auf organ. Körper (Franchimont, A. P. N. u. Klobbie, E. A.) 360; (Franchimont, A. P. N.) 361. — Reaktionen (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 809. — im Regenwasser (Chuard, E.) 476; (Warington, R.) 504. — Wirkung auf organische Körper (Franchimont, A. P. N.) 569. — Best. im Trinkwasser (Lajoux, H.) 939.
Salpeter-stickstoff, Best. durch Ferrosulfat (Bailhache) 57.
— säurestickstoff, Best. nach d. Kjeldahl'schen Methode (Förster, O.) 511.
Salpetrige Säure, Best. nach Peter Gries (Wurster, C.) 814. — Best. neben Salpetersäure (Kalmann, W.) 192; im Trinkwasser (Lajoux, H.) 939. — Bildung im Speichel (Wurster, C.) 798. — Erstarrung (Birhans, F.) 310. — Reaktionen (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 809. — im Speichel und in der ausgeatmeten Luft (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 843.
Salze, Auflösung (Nernst, W.) 677. — Best. v. W. u. Kohlens. (Chatard, Th. M.) 193. — Konst. in Lsg. (Übers.) 276. — Löslichkeit (Nernst, W.) 898.
— industrie, Stafsfurter (Janet, L.) 528.
— lösungen, Konst. (Setschenow, J.) 435. — Leitungsfähigkeit (Chroustschoff, P.) 172. 173. 174; (Chroustchoff, P. u. Pashkoff, V.) 174.
— säure, Darst. (Société Daguin & Co.) 720.* — freie, Best. im Mageninhalt (Mintz, S.) 611; (v. Jaksch, R.) 510; (Sansoni, L.) 382. — Nachw. v. freiem Chlor (Kupfferschläger) 510.
— stäubchen, Ursprung (Marguerite-Delacharlonny, P.) 234.
Sandelholz (Cazeneuve, P. u. Hugounenq, L.) 91.
Sandfilter (Bertschinger, A.) 607.
Santonin-oxim (Gucci, P.) 595.
— phenylhydrazin (Grassi-Cristaldi, G.) 597.
Sarcine, Reduktionsvermögen (de Blasi, L. u. Travoli, G. R.) 599.
Sativinsäure, K.) 25; (Benedikt, R. und Hazura, K.) 318.
Sauerstoff, Absorption d. W. (Pettersson, O. u. Sondén, K.) 283. — Aktivierung durch Wasserstoff (Hoppe-Seyler, F.) 840. — Apparat zur Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Brin's Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft u. Chapman, L.) 351.* — Atomgewicht (Noyes, W. A.) 233; (Johnson, G. St.) 309. — Best. im W. (Müller, M.) 699; (Hefelmann, R. u. Barth, K.) 858; des im W. gelösten (Roscoe, H. E. u. Lunt, J.) 509. 1071. — Entwickelung aus Ferricyankalium (Kassner, G.) 840; aus d. Kipp'schen Apparat (Volhard, J.) 633. — Fabrikation mittels Bariumsuperoxyd (Müller, F. C. G.) 996. — Löslichkeit in W. (Winkler, L. W.) 396. — d. Luft, Nutzbarmachung (Kassner, G.) 994. — Verdrängung durch Halogene (Berthelot) 902. 903.
Sauerstoffentwickler (Göhring, C. F.) 114.
Sauerteig, Bacillen desselben (Peters, W. L.) 847.
Saugvorrichtung für Mefspipetten (Stroschein, E.) 114.
Saussuritgabbro (Steinmann) 577.
Savit v. Montecatini (Artini, E.) 932.
Schalenbildung (Steinmann, G.) 1063.
Schaumweine (List, E.) 1040.
Scheidetrichter (Gawalovski, A.) 626.
Schinkenpräserve, amerikanische (Polenske E.) 97.
Schlämpe (Märcker u. Morgen) 488.*
Schlafmittel, neuere (Langgaard, A.) 1063.
Schlagwetterentzündungen 224*.
Schleim, tierischer, mikrochem. Reaktion (Sussdorf, M.) 191.
— flufsbacillen (Hansen, E. Ch.) 47.
— gärung (Kramer, E.) 844.
— säure (Übers.) 730.
Schmalz, verdorbenes (Schweissinger) 154.
Schmelz-ofen 10.
— punkt, Best. (Holton, E. C.) 116; (Damien, B. C.) 171; (Ritsert, E.) 703; (Landolt, H.) 866. — d. Fette, Best. (Kohlmann, B.) 808.
Schmetterlinge, gelber Farbstoff (Hopkins, F. G.) 469.
Schmieröle, Flammpunktsprüfung (Holde) 523. — Prüfung (Bach, O.) 522. — Verhalten bei niederen Wärmegraden (Hoffmeister, A.) 214.
Schriftfälschungen, Nachw. (Jeserich, P.) 671.
Schüttelapp (Tafel, J.) 308.
Schwefel, allotropische Modifikationen (Muthmann, W.) 572. — Best. im Eisen (v. Reis, M. A.) 191; nach d. kolorimetrischen Methode (Vosmaer, A.) 192; in organischen Verbb. (Marsh, Ch. W.) 266; im Pyrit (Lunge, G.) 700; in Pyritabbränden (Lunge, G.) 56. — DD. (Übers.) 273. — Valenz (Klinger, H. u. Maassen, A.) 403.
— acetessigester (Schönbrodt, R.) 653.
— ammoniumniederschlag, Analyse (Mayer, F.) 939.
— bakterien (Übers.) 169.
— kalium, Darst. (Gossage, F. H. und Mathieson, Th. T.) 830*.
— kohlenstoff, Darst. u. Reinigung (Singer, J.) 224.* — Einw. auf Metalle (Gautier, A. u. Hallopeau, L.) 21.
— natrium, Darst. (Esop, J. V.) 418; (Gossage, F. H. u. Mathieson, Th. T.) 830*.
— säure, Best. bei Gegenw. von Eisen (Jannasch, P. u. Richards, Th. W.) 56;

(Jannasch, P.) 700; (Lunge, G.) 702. — Hygroskopizität (Unger) 904. — Neutralisationswärme (Pickering, S. U.) 16. — auf d. Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 1039.
Schwefelsäurefabrikation (Sorel, E.) 510. — Verbesserung (Lunge, G.) 417; (Benker, F.) 947. — Verteilung d. Fl. im Gay-Lussac-, Glover-, Salzsäure-Türmen u. s. w. (Lunge, W.) 1040.
Schweflige Säure im Biere (Pfeiffer, F.) 954. — Hydrazon (Michaelis, A.) 669. — in Nahrungs- u. Genufsmitteln, Wirkg. auf d. Organismus (Pfeiffer, L.) 300. — im Weine (Kaemmerer) 953. — Anw. in d. Zuckerfabrikation (Aulard, A.) 826.
Schweineschmalz, Best. d. Baumwollsamenöles (Bockairy) 820. — Best. d. vegetabilischen Öle (Halphen, G.) 819. — spez. Gew. (Crampton, C. A.) 120.
Scutellaria lanceolaria, Bestandteil (Takahashi, D.) 100.
Scutellarin (Takahashi, D.) 100.
Sebacinsäure (Wislicenus, J.) 666. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 734.
Seeschlamm, Absorptionsfähigkeit f. Kalk u. Kali (Müller, A.) 770.
Seestrandprodd., Düngerwert (Mayer, A.) 158.
Seide, künstliche Färbung 523.
Seife, freies kaustisches Alkali (Wilson, J. A.) 269.
Seifen (Geifsler, E.) 580. — neutrale Herst. (Osterberg-Graeter, A.) 64*. — Wirkg. im Tierkörper (Munk, J.) 376.
— lösung zur Best. d. Härte d. W. (Waller, E.) 191; (Nelson, F. E.) 808.
Sektion Collmnitz (Dalmer, K.) 1063.
— Hirschstein (Siegert, Th.) 1064.
— Riesa-Strehla (Klemm, G.) 1064.
— Tenneberg (Dalmer, K.) 1066.
Selen, allotropische Modifikationen (Muthmann, W.) 572.
Selenite (Boutzoureano) 964.
Selenophenol (Chabrié, C.) 408.
Selensäure (Cameron, Ch. A. u. Macallan, J.) 18. 238.
— verbb., aromatische (Chabrié, C.) 407. 873.
Senega, weifse (Reuter, L.) 101.
Senegawurzel (Reuter, L.) 100. 582. 1034.
Senföl (Salkowski, H.) 752.
Senföle, Einw. v. Hydroxylamin (Tiemann, F.) 687.
Separatoren, Prüfung (Klein, J. u. Kühn, M., Neubert, O. u. Wilhelm, H.) 832°.
Sesamöl (Hazura, K. u. Grüssner, A.) 817. — Nachweis (Bishop, W.) 820.
Sesquiterpen (Wallach, O. u. Conrady, E.) 186.
Sicherheitsbrenner (Mac Clay, L. W.) 628.
Siedepunktserhöhung als Mittel zur Best. d. Molekulargewichts (Beckmann, E.) 278.
Silber, allotropisches, Eigenschaften (Lea, C.) 740. — Einw. v. Jod (Lea, M. C.) 740. — Einw. d. Lichtes (Lea, M. C.) 556. — Modifikationen (Lea, M. C.) 314. 315.
— Einw. v. Si (Warren, H. N.) 284. — Gewinnung (The Cassel Gold Extracting Company Limited) 831*. — maßanalytische Best. (Carnot, A.) 514.
— chlorid, DD. (Übers.) 273.
— hyponitrit (Maquenne) 240.
— nitrat, desinfizierende Wrkg. (Jerosch, G.) 459.
— oxalmolybdat (Péchard, E.) 71.
— selenid, spez. Wärme u. Umsetzungswärme (Bellati, M. u. Lussana, S.) 786.
— lösung, Einstellung (Alt, H.) 938.
Silicium, Best. im Eisen (Jones, C.) 512; im Kryolith (Fresenius, R. u. Hintz, E.) 193. — Darst. (Dagger, J. H. J.) 949. — Einw. auf Gold, Silber, Platin u. Quecksilber (Warren, H. N.) 284. — zur Kenntnis dess. (Harris jun., E. P.) 283.
— chlorid, Darst. im grofsen (Warren, H. N.) 943.
— verbb. (Reynolds, J. E.) 130. 365.
Silico-ameisensäure (Harris jun., E. P.) 284.
— tetraphenylamid (Reynolds, J. E.) 130.
— tolylamid (Reynolds, J. E.) 130.
Silikate, Bildg. u. Umbildg. (Lemberg, J.) 479. — Verh. im Phosphorsalz (Haushofer, K.) 53.
Silikatformeln (Goldschmidt, V.) 659. 676.
Sillimanitgneise (Klemm, G.) 1064.
Sinalbin (Salkowski, H.) 752.
— senföl (Salkowski, H.) 752.
Sirupe, Veraschung ohne Schwefelsäure (Lucien, J.) 63.
Skapolithglimmerschiefer, uranhaltiger (Babanek, F.) 566.
Skatol, Vorkommen im Pflanzenreiche (Dunstan, W. R.) 144.
Skorpionenöl, Vergiftung (Filippi, A.) 603.
Smaragd, künstliche Darst. (Übers.) 884.
Soda, krystallisierte, Gewinnung mittels d. elektrischen Stromes (Hempel, W.) 1041. — natürliche, Zus. (Chatard, Th. M.) 477. — nitrat- u. nitritfreie Darst. (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 848.
— industrie (Riche, A.) 107.
Sodalith (Goldschmidt, V.) 660. 662.
Solaneïn (Firbas, R.) 369.
Solanidin (Firbas, R.) 369.
Salanin (Firbas, R.) 369.
Solanum tuberosum, die in d. Trieben enthaltenen Basen (Firbas, R.) 369. 879.
Solutio arsenicalis Fowleri, Selbstoxydation u. Prüfung (Kassner, G.) 990.
Solvayprozefs 224°.

Somnal 990; (Lutze, F.) 1033; (Ritsert, E.) 1033.
Sonnenblumenöl, Fettss. (Hazura, K.) 25.
Soolquellen, Berliner (Fresenius, H.) 617.
Sorbin (Übers.) 545. 778.
Sorbinose (Übers.) 778.
Sorbit (Vincent, C. u. Delachanal) 968. — Einw. v. ammoniakalischem Kupfersulfat (Guignet) 968; v. Borax (Lambert, A.) 25. — Verbb. mit Kupferoxyd (Vincent, C. u. Delachanal) 869.
Sorbose (Übers.) 545. 778.
Spannkraft d. Dämpfe, Best. (Gerlach, G. Th.) 625.
Speichel, Bildg. v. salpetriger Säure u. Salpeters. (Wurster, C.) 796. — Gehalt an salpetriger Säure (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 843
Speisefette, Ranzidität (Stockmeier) 1031.
Spektrallinie, Verbreiterung (Gouy) 177.
Spektrophotometer (Hüfner, G.) 620.
Spiritus Aetheris nitrosi, Best. (Slien, A. E. u. Stubbins, H.) 815.
— lampe mit konstantem Niveau (Kleinstück, O.) 115.
— präparate, farblose (de Vries, H.) 691.
— raffinationsverfahren v. Bang u. Ruffin (Liebermann, L.) 271. 424.
— veredelung (Schärtler, L.) 1005.
Spodiumabfälle, Zus. u. Natur (Stoklasa, J.) 107.
Spodumen, Konst. (Becker, G. F.) 554.
Spreewasser, Analysen (Wetzke, Th.) 800.
Sprengstoff (Favier; Muck) 429; (Hake, C. N.) 535.
Sprengstoffe, brisante, Verhalten gegen Schlagwetter u. Kohlenstaub (Lohmann, H.) 224⁰. — Wirkungsweise (Müller, F. C. G.) 435.
Stadtgraben bei Lübeck, Verunreinigung (Renk) 980.
Stärke, Bestimmungsmethoden (v. Asbóth, A.) 202. 389. — Bildg. in grünen Pflanzen (Bokorny, Th.) 292; aus Zucker in d. Laubblättern (Saposchnikoff, W.) 371. — Nachw. durch Jodprobe (Keller, W.) 212. — Verbb. mit Kupferoxyd (Guignet, Ch. E.) 869. — Verzuckerung mit Salzs. (Bauer, E.) 828.
— derivv. aus der Fabrik v. A. Schumann (Kopp, Ch.) 422.
— sirup, Saccharisierter (Strohmer, F.) 98.
Stahl, Anlauffarben beim Härten (Turner, Th.) 948. — Best. v. Cr (Wahlberg, E.; Kosmann, B.) 194; v. Kupfer u. Chrom (Reinhardt, C.) 60. — Einfl. des Cu auf d. Zerreifsbarkeit (Ball, J. u. Wingham, A.) 824. — Legierungen mit Nickel (Riley, J.) 645.
— prozefs, neuer (Kn., B.) 823.
Stechginster (Stutzer, A.) 350.
Steinholz (Pfeiffer, E.) 107.
Steinkohle, Heizwert (Thomson, W.) 534. — Vergasung (Schmidhammer, W.) 429. — Verteilung u. Ursprung d. Phosphors (Carnot, A.) 162. — Zus. u. Eigenschaften (Carnot, A.) 162. — v. Natal (Hefelmann, R. u. Jahn, A.) 958.
— gas (Deville, S. C.) 526.
— teer, Destillationsprodd. (Köhler, H.) 960.
Steinsalz, rumänisches (Istrati) 477. — u. Sylvinzwillingsstreifung, Ätzfiguren (Brauns, R.) 163.
Sterblichkeitsintensität durch Flufsverunreinigungen (Bernheim) 544.
Stereochemische Forschung (Meyer, V. u. Auwers, K.) 688.
Stickoxyd, Entwickelung (Thiele, J.) 638. — Verbb. mit wasserfreien Chloriden (Besson, A.) 19.
Stickoxyde, Bildg. bei d. lebhaften Verbrennung (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 841.
Stickstoff, Absorption durch W. (Pettersson, O. u. Sondén, K.) 283. — App. zur Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Brin's Oxygen Company Limited, Aktiengesellschaft u. Chapman, L.) 351⁰. — Assimilation durch die Pflanze (Frank, B.) 290. — atmosphärischer, Beziehungen zum Ackerboden (Schlösing, Th.) 505. — Fixierung durch Ackererde (Schlösing, Th.) 770; (Berthelot) 563. 564. 771; (Gautier, A.) 565; (Péchard) 772; bei langsamen Verbrennungen (Berthelot) 310; durch die Leguminosen (Bréal, E.) 1058. — Best. durch Ferrosulfat (Bailhache) 57; nach d. Kjeldahl'schen Methode (Martinotti, F.) 511; im phosphorsauren Ammoniummagnesium (Maifsen, P. u. Rossi, E.) 611; zugleich mit H (Gehrenbeck, C.) 508. — freier Abscheidung (Übers.) 225. — d. Salpetersäure, Best. nach Kjeldahl's Methode (Förster, O.) 511. — organischer, Best. nach Kjeldahl (Aubin, E. u. Alla, L.) 57; in natürlichen Wässern (Drown, Th. M. u. Martin, J.; Leffmann, H. u. Beam. W.) 192.
— atom, räumliche Gestaltung (Burch, G. J. u. Marsh, J. E.) 900.
— dioxyd, Verbb. mit wasserfreien Chloriden (Besson, A.) 19. — Bildg. u. Eigenschaften (Austen, B. T.) 857.
— fresser (Übers.) 229.
— gruppe, Elemente ders., Verbb. mit d. Radikalen d. aromatischen Reihe (Michaelis, A.) 74.
— sammelnde Pflanzen, Wert (Märker, M.) 846.
— sammler (Übers.) 229.
— silicium (Harris jun., E. P.) 284.
Stilbendiamin (Grossmann, G.) 758.
Stoffwechsel, Einfl. d. Alkalien (Spilker, E.) 1056.

Stramonium, Vergiftung (Pedicini) 605.
Straſsenbefestigung (Heuser) 832°.
Straſsenreinigung (Heuser) 832°.
Streptococcus liquefaciens, Reduktionsvermögen (de Blasi, L. u. Travoli, G. R.) 599.
Strontianit, künstliche Darst. (Übers.) 834.
Strophantus hispidus (Fraser, Th. R.) 1034.
Strychnin, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767. — Lsg. in unterphosphoriger Säure (Jones, H. W.) 990. — Unterschied v. Exalgin (Jouisse) 816. — Verhältnis zum Brucin in d. Strychnospräparaten (Beckurts, H.) 541.
— nitrat, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
Strychnos Ignatii (Flückiger, F. A.) 224°.
Strychnospräparate, Verhältnis vom Strychnin zum Brucin (Beckurts, H.) 541.
Styrogallol (Übers.) 67.
Styrylphenylhydrazin (Michaelis, A. und Claessen, C.) 757.
Sublimat-eosinlsgg. (Reuter, L.) 509.
— seife (Pellizzari, G.) 155.
— verbandstoff, Verpackung u. Aufbewahrung (Schneider, A. u. Lübbert, A.) 992; (Schneider, A.) 582.
Succin-aldehyd, Dioxim (Ciamician, G.) 494.
— benzimid (Pinner, A.) 976.
— benzyl-aminsäure (Werner, E. A.) 914.
— — imid (Werner, E. A.) 913.
— dibenzylamid (Werner, E. A.) 914.
— monobenzylamid (Werner, E. A.) 914.
Succinyläthylenphenylhydrazin (Burchard, O.) 1047.
Succinylo-bernsteinsäure (Baeyer, A. u. Noyes, A.) 742.
— bernsteinsäureäther (Levy, S. u. Curchod, A.) 440. 741; (Pinner, A.) 976.
Sulfaminpropyl-benzamid (Widman, O.) 759.
— benzoësäure (Widman, O.) 758.
Sulfanilsäure, Einw. v. nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 874.
Sulfat auf der Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 1039.
Sulfide, Aufschliefsung in einem mit Brom beladenen Luftstrome (Jannasch, P.) 700. — Nachw. u. Trennung (Wells, J. C. S. u. Vulte, H. T.) 699. — Synthese (Brunner, H.) 554.
Sulfidgrün (Bernthsen, A.) 76.
Sulfimidoverbb. (Übers.) 66.
Sulfine (Patein, G.) 442.
Sulfinverbb. (Klinger, H. u. Maassen, A.) 403.
Sulfite (Hartog, P. J.) 397; (Schwicker, A.) 633. — thermochemische Unterss. (Hartog, P. J.) 550. 735.
Sulfo-benzoësäure (Remsen, I. u. Dohme, A. R. L.) 323. — Derivv. (Remsen, I.) 180.
— — chlorid, Reduktion (Delisle, A.) 683.
Sulfo-cuminsäure (Widman, O.) 758.
— cyan, Gewinnung aus gebrauchten Gasreinigungsmassen (Esop, J. V.) 124. — Färbung organischer Substanzen (Parenti, C.) 196.
— fluoresceïn (Remsen, I. u. Linn, A. F.) 179.
— phenylazotetrahydroamidonaphtol (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— phtaleïne (Remsen, I. u. Linn, A. F.) 179.
— propylbenzoësäure (Widman, O.) 758. propylbenzoyldichlorid (Widman, O.) 759.
— säuregrün (Bernthsen, A.) 76.
— säuren, Zers. durch Phosphors. (Friedel, C. u. Crafts, J. M.) 864.
— trithioacetonpentoxyd (Fromm, E. u. Baumann, E.) 27.
— zinnsäuren (Storch, L.) 313.
Sulfonal, physiologische Wirk. (Baumann, E. u. Kast, A.) 472.
— homologe (Zimmer & Co.) 990.
Sulfone, Bildg. bei d. Sulfonierung v. Naphtalinderivv. (Heller, W. M.) 415. — physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 470.
Sulfurane (Übers.) 66.
Sumachextrakt, Best. d. Gerbstoffs. (Fölsing) 208.
Superphosphate, konz., Analyse (Hughes, J.) 611.
Suppenkonserven, Zus. (Stift, A.) 806.
Sylvestren (Wallach, O. u. Conrady, E.) 186; (Kurilow, B.) 986.
— nitrolbenzylamin (Wallach, O.) 184.
— reihe (Wallach, O.) 184.
Synthese, organische, neue Methode (Brunner, A.) 436.
Syphonverschlüsse, Bleigehalt (Nevinny, J. u. Jolles, A.) 474.
System, periodisches (Young, S.) 176. 355.

Tabak, Analyse (Popovici, M.) 1051. — Best. d. Nicotins (Kissling, R.) 521. — Verbrennlichkeit (Nessler, J.) 352°.
Tabaksboden, Verseuchung (Orth) 722.
Tachylyt (Rutley, F.) 566.
Talg, Prüfung (Taffe, H.) 719.
Tamarugit (Ochsenius, C.) 892.
Tanghinin (Arnaud) 155. 1049.
Tannin, Löslichkeit (Proctor, R. S.) 1044.
— neues (Cayoto) 960.
Tantal, mikroskopischer Nachw. (Haushofer, K.) 62.
Tartratlösungen, Drehungsvermögen (Long, J. H.) 866.
Tartrazine (Übers.) 6.
Tautomerie (Übers.) 2.
Tellur, Atomgewicht (Brauner, B.) 239. 634.
— tetrachlorid, Formel (Übers.) 278.

Teraconsäure, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 552.
Terephtalsäure, Reduktionsprodd. (Baeyer, A.) 31.
Terpen d. sibirischen Ceder (Flawitzky, F.) 986.
— derivv., Rotationsvermögen (Wallach, O. u. Conrady, E.) 185.
Terpene (Wallach, O.) 183. 185; (Wallach, O. u. Otto, A.) 976. — d. Öles v. Pinus Abies (Kurilow, B.) 985.
— gruppe, Isomerieverhältnisse (Wallach, O.) 183.
Terpentin, Nachweis im Lärchenterpentin (Hirschsohn, E.) 705.
Terpinen-nitrolbenzylamin (Wallach, O.) 184.
— reihe (Wallach, O.) 184.
Tetanuserreger (Kitasato) 600.
Tetra-acetylamidotrioxynaphtalin (Kehrmann, F. u. Weichardt, O.) 502.
— acetylchinasäure (Erwig, E. u. Königs, W.) 251.
— äthyloxaläther (Anschütz, R.) 1021.
— amidobenzol (Nietzki, R. u. Schmidt, L.) 408.
— azenyl (Bladin, J. A.) 448.
— azofarbstoffe, aus d. Äthylenäther d. p-Amidophenols (Gesellschaft für Chem. Industrie) 431*.
— brombromdiallyle (Ciamician, G. und Anderlini, F.) 489.
— bromdiantipyrinessigsäure (Pellizari, G.) 331.
— chloraceton (Levy, S., Curchod, A. u. Witte, F. C.) 42. 441. — Einw. v. Phenylhydrazin (Levy, S. u. Witte, F. C.) 406. — symmetrisches (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 361; (Levy, S. u. Curchod, A.) 406.
— — ammoniak (Levy, S. u. Curchod, A.) 406.
— — cyanhydrin (Levy, S. u. Curchod, A.) 406.
— chlorbrom-benzoësäure (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— — toluol (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— chlordiacetyl (Levy, S., Curchod, A. u. Witte, F. C.) 42. 441. 497. — symmetrisches (Levy, S. und Witte, F. C.) 1013.
— — dicyanhydrin (Witte, F. C.) 498.
— — dicyanhydrindiacetat (Levy, S. und Witte, F. C.) 1014.
— chlordimethyl-chinoxalin (Witte, F. C.) 497.
— — raceminsäure (Witte, F. C.) 498.
— — traubensäureamid (Levy, S. u. Witte, F. C.) 1014.
— chlor-ketonaphtalin (Zincke, Th.) 84.
— — oxyiso-buttersäure (Levy, S., Curchod, A. u. Witte, F. C.) 406. 441.
— — — buttersäureamid (Levy, S. und Curchod, A.) 406.
Tetra-chloroxyiso-buttersäurenitril (Levy, S. und Curchod, A.) 406.
— chlorpropionylchlorid (Anschütz, R. u. Haalam, A. R.) 646.
— hydro-äthylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Helbig, A.) 87.
— — amidonaphtol (Bamberger, E. und Bammann, J.) 86.
— — amidonaphtyl-azonaphtylamin (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— — — hydrasin (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— — — sulfocarbaminsaures (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 85.
— — bromtoluchinolin (Alt, H.) 416.
— — carbazol (Baeyer, A. u. Tutein, F.) 744.
— — chininsäure (Srpek, O.) 877.
— — chinolin (Lellmann, E. u. Reusch, H.) 188.
— — diacetylamidonaphtol (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 86.
— — diäthylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Williamson, S.) 449.
— — dimethylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Helbig, A.) 87; (Bamberger, E. und Müller, R.) 87.
— — dioxyphtalsäure (Jeanrenaud, M.) 39.
— — monäthylnaphtylamin (Bamberger, F. u. Müller, R.) 86. 87.
— — methylfurfuran (Lipp, A.) 909.
— — naphtobenzyl-amin (Bamberger, E. u. Helwig, H.) 691.
— — — harnstoff (Bamberger, E. u. Helwig, H.) 691.
— naphtylamin (Bamberger, E. u. Bammann, J.) 85. 86.
— naphtylendiamin (Bamberger, E. u. Hoskyns-Abrahall J.; Bamberger, E. u. Bammann, J.) 85; (Bamberger, E. u. Schieffelin, W. J.) 329.
— nitrosoäthylnaphtylamin (Bamberger, E. u. Helbig, A.) 87.
— — oxyterephtalsäure (Baeyer, A. und Tutein, F.) 748.
— — pasoxim (Knorr, L.) 759.
— — phenyloxyketochinazolin (Pinner, A.) 976.
— — phtalsäure, Krystallform (Muthmann, W. u. Ramsay, W.) 650.
— methenyl (Übers.) 4.
— methyl-apionol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 590.
— — benzidin (Giraud, H.) 132.
— — bernsteinsäure (Auwers, K. u. Meyer, V.) 690.
— — diamido-benzhydrol (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 761. — Kondensation (Noelting, E.) 794.
— — — benzophenon, Derivv. u. Reaktionen (Nathansohn, M. und Müller, P.) 761.
— — — diphenylmethan (Giraud, H.) 132; (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 761.

Tetra-methyldiamidotetrabrombenzophenon (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 761.
— methyl-dihydropyridin, Einw. v. Methyljodid (Anderlini, F.) 593. 928.
— — indamin-sulfid (Bernthsen, A.) 76.
— — — thiosulfonat (Bernthsen, A.) 76.
— — methyloxaläther (Anschütz, R.) 1021.
— — phenylendiamin (Bernthsen, A.) 76.
— — — merkaptan (Bernthsen, A.) 76.
— — — thiosulfosäure (Bernthsen, A.) 76.
— — piperidin (Anderlini, F.) 593.
— — pyrokoll (Magnanini, G.) 122.
— — triamido-benzophenon (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 761.
— — — triphenylmethan (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 761.
— methylen-bromide (Gustavson, G. und Demjanoff, N.) 178.
— — diamin (Ciamician, G.) 494. — Vork. v. Cystinurie (v. Udránszky, L. u. Baumann, E.) 297.
— amidobenzol, benachbartes (Nietzki, R. u. Schmidt, L.) 408.
— nitro-oxaltoluid (Mixter, W. G. u. Kleeberg, F.) 135.
— — phenylmethylnitramin (van Romburgh, P.) 365.
— oxyditolyl (Brunner, K.) 42.
— phenyl-bernsteinsäure (Bickel, H.) 256.
— — — ester (Bickel, H.) 256.
— — — nitril (Auwers, K. u. Meyer, V.) 78.
— propyloxaläther (Anschütz, R.) 1021.
— thiopenton (Fromm, L. u. Baumann, E.) 27; (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
Tetrolsäure, Überführung in Buttersäure (Aronstein, L. u. Hollemann, A. F.) 23.
Tetronal, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 472.
Thallin, (Srpek, O.) 877.
Thallium, Best. (Feit, W.) 195. — DD. (Übers.) 273. — maßanalytische Best. (Carnot, A.) 514.
— oxyd, krystallinisches Hydrat (Carnegie, D.) 738.
Thebaïn, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
Thee, Best. d. Gerbstoffs (White, J. T.) 208.
Theobromin (Leipen, R.) 91.
Theophyllin (Übers.) 67.
Thermal-quellen d. Aachener Sattel (Beissel, J.) 937.
— soolbäder in Bad Nauheim, Kohlensäuregehalt (Credner, F.) 166.
Therme v. Ilidže bei Sarajevo (Ludwig, E.) 264.
Thermoeläometer (Jean, F.) 1070.
Thermometer, Ansteigen des Eispunktes (Allihn, F.) 837.
Thermoregulator (Abel, K.) 8; (Rohrbeck, H.) 618.
Thermostat, neuer (Abel, K.) 8.
Thiazole (Übers.) 5.
Thienyl (Übers.) 65.
Thio-acetaldehyde (Baumann, E. u. Fromm, E.) 970.
— acetessigester (Buchka, K. und Sprague, Ch.) 911.
— äthylcrotonsäure (Autenrieth, W.) 1014.
— — derivv. (Autenrieth, W.) 1014.
— — isocrotonsäure (Autenrieth, W.) 1014.
— aldehyde (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
— anilide, Oxydation mit Ferricyankalium (Pfitzinger, W. u. Gattermann, L.) 74.
— benztoluidid (Müller, H.) 921.
— camf (Reynolds, J. E.) 153; (Warren, Th. T. P. B.) 474.
— carbimide (Dixon, A. E.) 924.
— flavine (Cassella, L. & Co.) 533.
— phosphorylfluorid (Thorpe, T. E. und Rodger, J. W.) 19.
— sulfate (Schwicker, A.) 633.
— toluidine (Dahl & Co.) 352*.
Thiol (Lange, M.) 343.
Thionyl-äthylphenylhydrazon (Michaelis, A.) 757.
— phenylhydrazin (Michaelis, A.) 757.
Thiophen, Derivv. aus Pentamethylen (Hantzsch, A.) 754.
— aldehyd (Hantzsch, A.) 574.
Thiophenyl-crotonsäure (Authenrieth, W.) 1014.
— isocrotonsäure (Autenrieth, W.) 1014.
— propylen (Autenrieth, W.) 1014.
Thiouramidoxime (Tiemann, F.) 920.
Thomasschlacke, Assimilierbarkeit d. Phosphorsäure (Petermann, A.) 1036. — Best. d. Phosphorsäure (Arth, G.) 810. — Düngungsverss. (Nilson, L. F.) 983. — phosphorärmere, Löslichk. (Jensch, E.) 157.
Thone, Feuerfestigkeitszahl (Bischof, C.) 167; (Seger, H.) 168.
Thonerde, Verbreitung in d. Pflanzen (Ricciardi, L.) 49.
Thorerde, Phosphate u. Silikate (Troost u. Ouvrard) 20.
Thoriumchlorid, Formel (Übers.) 273.
Thran, Prüfung mittels Phenol (Salzer, Th.) 216.
Thymochinon, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22. — Konst. (Mazzara, G.) 495.
Thymol, jodiertes (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 749. — Konst. (Mazzara, G.) 495.
— quecksilber (Merck, E.) 342.
— — acetat (Merck, E.) 101. 343.
— zimmtsäure, Synthese (Nicotera, L.) 500.
Tiefbrunnenwasser (Strohmer, F., Rohn, S. u. Wichmann, H.) 93.
Tiegelschmelzöfen 10.
Tiercellulose (Schütze, R.) 588.
Tinctura ferri acetici, Bleigehalt (Vulpius, G.) 581.
Titan (König, Th. u. v. d. Pfordten, O.) 740.
— eisen, Konst. (König, Th. u. v. d. Pfordten, O.) 401. — künstliche Darst. (Brubns, W.) 887.

Titan-eisenerzvorkommnisse in d. Noritfelde v. Eggersund-Soggendal (Vogt, J. H. L.) 936.
— säurechloride (König, Th. u. v. d. Pfordten, O.) 401.
Titrierapparat (Hölbling, V.) 624.
Tolidin (Griess, P. u. Duisberg, C.) 928. — Abkömmlinge (Hobbs, P. L.) 915. — Einw. v. nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 874.
— harnstoff (Hobbs, P. L.) 916.
— sulfonsulfosäure (Griess, P. u. Duisberg, C.) 928.
Tolidyl-amidin (Hobbs, P. L.) 915.
— diamidobuttersäureäthyläther (Hobbs, P. L.) 916.
— senföl (Hobbs, P. L.) 916.
Toluchinazolin, Derivv. (v. Niementowski, S.) 331.
Toluchinon, Kondensation (Levy, S. u. Seidler, E.) 440.
Toluidin, Chlorierung u. Bromierung (Hafner, R.) 915. — Einw. v. nascierender salpetriger Säure (Deninger, A.) 874; v. Schwefel (Green, A. G.) 75.
— dioxalat (Bornemann, E.) 1045.
— sulfosäure, Einw. v. nascierender, salpetriger Säure (Deninger, A.) 874.
Tolunitranilsäure (Kehrmann, E. u. Brasch, R.) 42.
Toluol, Chlorierung (Smith, E. F. u. Keller, H. F.) 126. — Halogensubstitutionsprodd. (Seubert, K.) 912.
— cyansulfanid (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 796.
— cyansulfosäure (Badische Anilin u. Sodafabrik) 795.
Toluole, halogensubstituierte (Wilgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
Toluyl-acetimidoäthyläther (Haller, A.) 81.
— essigäther (Haller, A.) 81.
— essigsäureäther (Haller, A.) 81.
— formaldehyd (Müller, E. u. v. Pechmann, H.) 914.
— säure, Brom- u. Nitroderivv. (Fileti, M. u. Crosa, F.) 683.
— — anilid (Wegerhoff, P.) 138.
— — nitril, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit) 136.
— säuren, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 551.
Toluylen-diamin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 916.
— orange (Kallab, V. F.) 533.
Tolyl-benzoylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 925.
— benzylketon, Oxydation (Bucher, E.) 445.
— dihydrochinazolin (Paal, C. u. Busch, M.) 978.
— glyoxal (Müller, H. u. v. Pechmann, H.) 914.
— imidobuttersäure (Pawlewski, B.) 685.
Tolyl-ketodihydrochinazolin (Paal, C. und Busch, M.) 978.
— methylpyrazolonazotoluol (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 912.
— naphtylamin (Bamberger, E. u. Müller, R.) 87.
— phenylketon (Strafsmann, H.) 80.
— phenylketoxim (Wegerhoff, P.) 138.
— tetrahydrochinazolin (Paal, C. u Busch, M.) 978.
Topaskrystalle aus Goldseifen (Jeremejew, P.) 932.
Torfdünger, Zus. (Kulisch, P.) 983.
Torfstreudünger (Gianetti, C. u. Vogel, J. H.) 248⁰.
Trans. (Übers.) 8.
Traganth, Zus. (Ogle, J.) 562.
Trauben, Kupfergehalt (Comboni, E.) 952.
— säure, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 17.
— weine, mangelhafte Gärung (Nessler, J.) 774.
— zucker (Übers.) 545. 725. — Bildg. aus Rohrzucker (Bock, J.) 30. — Einw. v. PbO_2 (Gläser, M. u. Morawski, Th.) 787. — Konst. (Skraup, Z. H.) 444. — Krystallform (Becke, P.) 320. 869. — krystallisierter (v. Lippmann, E. O.) 1004. — ein neues Reagens (Plessy, M.) 860.
Trave, Verunreinigung (Renk) 980.
Tri-acetontrisulfon (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
— acetylchinid (Erwig, E. u. Königs, W.) 251. 252.
— aldehydtrisulfon (Baumann, E. u. Fromm, E.) 970.
— amido-hydrochinon (Nietzki, R. u. Schmidt, F.) 407.
— — phenylcarbin (Übers.) 6.
— azenyl (Bladin, J. A.) 448.
— benzamidophloroglucin (Rügheimer, L.) 756.
— benzoyltriamidobenzol (Hinsberg, O. u. u. v. Udránszky, L.) 1026.
— benzylenbenzol (Hausmann, J.) 681.
— benzylphosphinoxyd, Verbb. (Colle, N.) 79.
— bromdinitrobenzol, Einw. auf Natriummalonsäureester (Jackson, C. L. u. Robinson, W. S.) 180.
— chlor-amidodiacetyl (Witte, F. C.) 498.
— — brombenzoësäure (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— — bromtoluol (Willgerodt, C. u. Salzmann, H.) 129.
— — essigsäure, Anw. in d. physiologisch-chemischen Analyse (Obermayer, F.) 268.
— — ketonaphtalin (Zincke, Th.) 84.
— — milchsäure, Einw. v. PCl_5 (Anschütz, R. u. Haslam, A. R.) 646.
— — — tetrachloräthyläther (Anschütz, R. u. Haslam, A. R.) 646.

Tri-chlorpentendioxycarbonsäure (Hoffmann, C.) 36.
— cyanide, normale, Priorität d. Entdeckung (Otto, R.) 250.
— decyllutidin (Krafft, F. u. Mai, J.) 441.
— — dicarbonsäureäthylester (Krafft, F. u. Mai, J.) 441.
— hydromethylenfurfuran (Lipp, A.) 24.
— hydroxyglutarsäure (Übers.) 780; (Will, W. u. Peters, C.) 404; (Wheeler, H. J. u. Tollens, B.) 789.
— isonitrosodiketohydrinden (Wislicenus, W. u. Koetzle, A.) 182.
— methyl-aminäthylenbromid (Bode, J.) 747. — Krystallform (Höfinghoff, E.) 249.
— — bromvinylammoniumbromid (Bode, J.) 747.
— — chinolylazonaphtol (Combes, A.) 134.
— — hydrastylammoniumjodid (Freund, M.) 765.
— — oxypyrimidin (Pinner, A.) 656.
— — sulfin (Patein, G.) 442.
— methylinalkin (Ladenburg, A.) 987.
— nitro-dimethylphenylendiamin (van Romburgh, P.) 365.
— — hydrazobenzol (Freund, M.) 289; (Fischer, E.) 591. — Verwandlung in Nitrosodinitroazobenzol (Freund, M.) 298.
— — methyl-amidomethylnitramidobenzol (van Romburgh, P.) 365.
— — — nitramidophenol (van Romburgh, P.) 365.
— — phenylcarbin (Übers.) 6.
— oxy-benzole, Verh. gg. Jodäthyl (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 71.
— — isobuttersäure (Übers.) 782.
glutarsäure (Wheeler, H. J. u. Tollens, B.) 789.
— phenyl-methan, Einw. d. Kaliums (Henriot u. Saint-Pierre, O.) 35.
— — phosphorsäuredichlorid (Anschütz, R. u. Emery, W. O.) 649.
— pyrrol (Lellmann, E.) 89.
— sulfone (Fromm, E.) 647.
— thio-acetaldehyde (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
— — aceton (Fromm, E. u. Baumann, E.) 27.
— — — disulfon (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
— — — pentoxyd (Fromm, E. u. Baumann, E.) 27.
— — — trisulfon (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969.
— — aldehyd (Baumann, E. u. Fromm, E.) 969
— dymit, künstliche Darst. (Übers.) 833. — (Bruhns, W.) 887.
— dymite, künstl. Darst. (Übers.) 835.
— gonnellin (Übers.) 65.
Trimesinsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551.
Trinkwässer, Agramer, bakteriologische Unters. (Heins, A.) 48. — Best. der Nitrate (Hooker, S. C.) 192. — v. Pardubiz (Cerný, K.) 92. — Unters. 993.
Trinkwasser, Best. d. CO_2 (Trillich, H.) 379; d. Stickstoffes. (Lajoux, H.) 939. — Kohlensäuregehalt (Trillich, H.) 1072. — d. Stadt Kiel, bakteriologische Unters. (Breuig, J.) 152.
— analysen (Gawalowski, A.) 508.
Trional, physiologische Wrkg. (Baumann, E. u. Kast, A.) 472.
Triticin, Molekulargewicht (Ekstrand, E. G. u. Mauzelius, R.) 444.
Trockenapparate (Pollak u. Wilde) 631.
Trona, Krystallformen (Ayres, E. F.) 479. — Zus. (Chatard, Th. M.) 477.
Tropasäure, optisch-aktive (Ladenburg, A.) 659.
Tropin (Schmidt, E.) 579.
Trüffelbeete, Boden (Pizzi, A.) 983.
Trüffeln, chemische Unterss (Pizzi, A.) 609.
Truxillcocaïn (Thoms, H.) 834.
Truxillo (Thoms, H.) 834.
Truxillpiperididsäuren (Herstein, B.) 752.
Truxillsäuren (Thoms, H.) 834. — Derivv. (Drory, W. L.) 752. — isomere (Liebermann, C.) 751.
— piperidide (Herstein, B.) 752.
Tuberkelbacillen, Analyse (Hammerschlag) 47. — Verhalten im Boden (Schottelius, M.) 582; (Gärtner) 583. — Verhalten in Milch, Butter, Molken u. Käse (Heim, L.) 46.
Tuberkulose, Heilung (de Renzi) 151.
Türkischrotöle, Analyse (Breinl, F.) 214.
Türkislager bei Mischapur (Bogdanowitsch, K.) 932.
Twig (Chatard, Th. M.) 477.
Tyglinsäure, Molekulargewicht (Schulz, O.) 985.
Typhusbacillen, Dauer d. Lebensfähigkeit in Fäkalmassen (Uffelmann, J.) 47. — Verh. in Milch, Butter, Molken u. Käse (Hein, L.) 46. — Wachstum auf Kartoffeln (Schiller) 47. — im Boden (Grancher, J. u. Deschamps, E.) 464. — Verhalten im Brunnenwasser (Karlinski, J.) 846.
Tyrocola (Beyerinck, M. W.) 461.
Tyrosinäthylather, Verh. im tierischen Stoffwechsel (Cohn, R.) 1055.

Überschwefelsäure, Bildung von H_2O_2 (Traube, M.) 236. — Verh. gegen Stickstoff (Traube, M.) 237.
— hydrat, Bildung (Richarz, F.) 433.
Ulex europäus (Stutzer, A.) 350.
Ulexin (Gerrard, A. W. u. Symons, W. H.) 257.
Umbelliferonmethyläther (Barth, L. und Herzig, J.) 50.
Umwandlungstemperatur bei d. doppelten

Zers. (van't Hoff, J. H. u. Reicher, L. Th.) 16.
Ungnadiaöl (Schädler, K.) 101.
Unterchlorige Säure in alkalischer Lsg. (Austen, P. T.) 239.
Unterphosphorige Säure, Lösungsmittel für Strychnin u. Morphin (Jones, H. W.) 990.
Untersalpetersäure, Bildg. u. Eigenschaften (Austen, P. T.) 357.
Uramidoxime (Tiemann, F.) 920.
Uranrückstände, Aufbereitung (Laube) 907.
Urao, Krystallformen (Ayres, E. F.) 479. Zus. (Chatard, Th. M.) 477.
Urazine (Übers.) 5.
Urazole (Übers.) 5.
Urimidobernsteinsäuren, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 22.
Urtica dioica, Bestandteile (Reuter, L.) 991.
— pilulifera, Bestandteile (Reuter, L.) 992.
— urens, Bestandteile (Reuter, L.) 991.
Usninanilid, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23.
Usninsäure, Best. d. Molekulargewichtes (Paternò, E. u. Nasini, R.) 23.
Uvinon (Übers.) 67.
Uvitinsäure, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. und Langbein, H.) 551.

Vakuumapparat (Franke, B.) 628.
Vakuumdestillationsapparat (Lewkowitsch, J.) 8. 306.
Vanadin, Fluorverbb. (Petersen, E.) 401. 741. 907.
— säure, Verbb. m. Schwefelsäure (Münzing, L.) 908.
— saure Salze, Krystallformen (Fock, A.) 644.
— sesquifluorid (Petersen, E.) 401.
Vapocresolen (Brunner, H.) 102.
Vaporimeter (Gerlach, G. Th.) 625.
Vegetationsschäden durch saure Gase (Prevost, E. W.) 608.
Ventilation, Einfl. auf d. Mikroorganismen d. Luft (Stern, R.) 884.
Veraschung mit Oxalsäure (v. Grobert, J.) 996.
Veratrin, Löslichkeit in Äther (Tamba, K.) 767.
Verbandstoffe (Ganswindt, A.) 770.
Verbindung $C_{21}H_{26}$ (Smith, E. F. u. Keller, H. F.) 126.
Verbrennung in feuchtem und trockenem Sauerstoff (Bremridge, R. H. u. Baker, B.) 232. — langsame (Traube, M.) 234. 236. — organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 232.
— röhren, Trockenen (Dixon, A. E.) 231.
— verfahren, Neuerungen (Blau, F.) 697.
— wärme aromatischer Carbons. (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 551. — einiger organischer Verbb. (Ossipoff, J.) 550. 552. — d. Isopolybutylene (Malbot, H.) 934.
Verdauung, künstliche, Einfl. verschiedener Medikamente (Katz, A.) 606. — künstliche u. tierische (Ladd, E. F.) 149. — Verlangsamung d. Saccharin (Plugge) 298.
— fermente (Schipiloff, C.) 1054.
— organe (Neumeister, R.) 373.
— störungen des Säuglings, Pathogenese (Escherich, Th.) 584.
Verfälschung von Medikamenten in Frankreich (Lajoux, H.) 155. — von Nahrungsmitteln in England (Cassal, Ch. E.) 154.
Vergiftung durch Antipyrin (Tuczek, F.) 150; durch Blei (Schweissiger) 153. — durch CO (Mason, W. P.) 149. — durch gefärbte Baumwolle (Weyl, Th.) 149. — durch Ptomaïne (Beckurts, H.) 540. — durch Safranin (Weyl, Th.) 856. — durch Wurst (Souchay, Th.) 296.
Versuchsstation des Zentralvereines für Rübenzuckerindustrie in d. Österr.-Ungar. Monarchie (Strohmer, F.) 98.
Verzinnungen (Riche) 96.
Viktoriablau (Nathansohn, M. u. Müller, P.) 762.
Vinyl-alkohol im Äthyläther (Poleck, Th. u. Thümmel, K.) 1020.
— piperidin (Ladenburg, A.) 987.
— pyridin (Ladenburg, A.) 987.
— quecksilberoxychlorid (Poleck, Th. und Thümmel, K.) 1020.
Violett, Lauth'sches (Bernthsen, A.) 77.
Vorlesungsversuch f. d. Agrikulturchemie (Müller, M.) 786.
Vorlesungsversuche (Austen, P. T.) 357.
Vulkane, tertiäre, d. westlichen schottischen Inseln (Judd, J. W.) 567.

Wachs, Unters. (Böttger, H.) 946.
Wachsarten, Unters. (Schädler) 861.
Wakenitz, Verunreinigung (Renk) 980.
Wärme-regulatoren (Rohrbeck, H.) 618.
— theorie, mechanische (Ostwald, W.) 679.
Wässer, natürliche, Best. d. organischen Stickstoffs (Drown, Th. M. u. Martin, J.; Leffmann, H. u. Beam, W.) 192.
Wage, Volta'sche (Gore, G.) 176.
Wallnufsöl (Warren, Th. T. P. B.) 250.
Waschapparate (Pollak u. Wilde) 631.
Waschflasche (Kühnlenz, F. A.) 838.
Wasser, Absorptionsvermögen für d. atmosphärischen Gase (Pettersson, O. und Sondén, K.) 283. — arsenhaltiges, von Court St. Etienne (Phipson, T. L.) 568. — Ausdehnung (Pickering, S. U.) 11. — Best. des Cl (Hazen, A.) 858; d. Härte mittels Seifenlsg. (Waller, E.) 191; in d. Luft (Haldane, J. S. u. Pembrey, M. S.) 193; des O (Hefelmann, R. u. Barth, K.)

858; in Salzen (Chatard, Th. M.) 193. — Filtration durch Sand (Piefke, C.) 801. — aus dem Germaniabrunnen zu Schwalheim (Thörner, W.) 166. — gleichzeitige Synthese mit Chlorwasserstoff (Hautefeuille, P. u. Margottet, J.) 981. — Härtebest. mit Seifenlsg. (Nelson, F. E.) 808. — für häusliche Zwecke, Beurteilung (Fischer, F.) 800. — Messung d. Dampfdruckes (Müller-Erzbach, W.) 856. — d. Therme v. El-Hamma (Lunge, G.) 488. — aus einem Tiefbrunnen (Rohn, S. u. Wichmann, H.) 93. — aus einem 8,50 m tiefen Versuchsbrunnen in Chwalkowitz (Strohmer, F.) 98. — Verunreinigung durch Blei (Warren, Th. T. P. B.) 152. — volumetrische Best. d. gelösten Gase (Pettersson, O.) 806. — des Wolgareservoirs (Theegarten, A.) 473. — Siehe: Wässer.

Wasser-analyse 992. — zymotechnische (Joergensen, A.) 110.

— bad mit konstantem Niveau (Kleinstück, O.) 115. - konstantes (Davenport, B. F.) 838.

— digestion (Herberger, A.) 201; (Alander, B.) 268.

— gas (Bell, L.) 1006. — Verwendung 882.

— gebläse (Bömer, M.) 620.

— leitung, Agramer (Pilar, G.) 1069. — in Altenkirchen (Meder) 152.

— mantel f. Kautschukrohr (Smith, F. J.) 1009).

— pflanzen, submerse, Gasaustausch (Devaux, H.) 1052.

— polarisation 391.

— sorten in d. Umgebung der Versuchsstation Wageningen (Mayer, A.) 167.

— stoff, Best. zugleich mit N (Gehrenbeck, C.) 508. — Erzeugung auf trockenem Wege (Jacoby, C.) 64*. Teilung zwischen Chlor u. Sauerstoff (Le Chatelier, H.) 961.

— — superbromid (Berthelot) 903.

— — superoxyd (Tammann, G.) 1041. — in d. Atmosphäre (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 842. — Bereitung u. Unters. (Gawalowski, A.) 103. — Bildung bei d. langsamen Verbrennung (Traube, M.) 294; bei der lebhaften Verbrennung (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 841. — Entstehung aus Überschwefelsäure (Traube, M.) 286. — Nachweis in lebenden Pflanzenzellen (Bokorny, Th.) 615; mittels Naphtylamin (Wurster, C.) 814. — neue Verwendung in d. Analyse (Hiepe, C.) 857. — Verdampfung (Traube, M.) 287. — Verhalten zu Chromsäure (Berthelot) 642.

— untersuchung, bakteriologische u. mikroskopische (Jolles, M.) 266. 992; (Rullmann) 48.

— versorgung (Piefke, C.) 801.

Wein, Analysen (Lajoux, H.) 219. — Best. d. Borsäure (Weinwurm, S.) 939; des Extraktes (Egger, E.) 524; d. Glycerins (Moritz, J.) 206; v. Toerring, H. Graf) 384; (Haas, B.) 816. — Gehalt an SO_2 (Kämmerer) 953. — Nachw. v. Kochenille 381. — Prüfung mit d. Diphenylaminreaktion (Egger) 196. — Unters. 219. — Verfeinerung d. Bouquets (Ronmier, A.) 271.

— farbstoff (Heise, R.) 953.

— geist, hochprozentiger, Reinigung und Gewinnung ohne Destillation (Schmitt, C.) 951.

— krankheiten (Joulie, H.) 775.

— rückstände, Verwertung (Bornträger, A.) 530. 532.

— säure, Best. in Rohmaterialien (v. Lorenz, N.) 209. — Einw. a. Molybdate (Gernez, D.) 26. — freie, Best. im Essig (Jolles, A.) 944. — Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 17.

— stock, Filzkrankheit (Cuboni, G.) 928*.

Weine, Auffindung d. fremden Farbstoffe (Sostegni, L.) 616. — Extraktion d. Farbstoffes (Monnet) 381. — Konservierung u. Verwertung (König, F.) 424. — Kupfergehalt (Comboni, E.) 952. — portugiesische (Vogel, J. A.) 109.

Weifswurm, Futterwert (Schweissinger) 160.

Weizen, Gehalt an Kleber (Gatellier, E. u. L'Hote, L.) 159. — künstliche Kreuzung (Gatellier, E., L'Hote, L. u. Schribaux) 160. — Kulturverss. (Kgl. Dänische Landwirtschafts-Gesellschaft 432*. — Wachstum (Gatellier, E., L'Hôte, L. und Schribaux) 348.

— kleber, Einw. v. heifsem W. (Gabriel, S.) 988.

— mehl, Nährwert (Blyth, A. W.) 1054. — Unterscheidung von Roggenmehl in Backwaren (Soltsien, P.) 215.

Werkbleientsilberung durch Zink (Rössing) 248*.

Wermutwein, syrmischer (Petrowitsch, M.) 533.

Werre, Verunreinigung (Renk) 95.

Wetterdynamit (Braive, E.) 960.

Whiterit, künstliche Darst. (Übers.) 884.

Wiesenheu, Wertschätzung (Emmerling, A.) 722.

Wildkonserven, Zus. (Thal, R.) 804.

Willemit, künstliche Darst. (Übers.) 884.

Wilnit (Prendel, R.) 889.

Wismut, DD. (Übers.) 273. — Gewinnung (Rössler, C.) 1002. — Phosphoreszenz in d. Erdalkalisulfiden (Klatt, V. und Lenard, Ph.) 549. — Trennung v. Blei (Lemme, G.) 939. — Verhalten zu Schwefel und Selen (v. Scherpenberg, P. A.) 643.

Wismut-oxyjodid (Greene, Ch.) 99.
— triphenyl (Michaelis, A u. Marquardt, A.) 74.
— tritolyl (Michaelis, A. u. Marquardt, A.) 75.
— verbb., aromatische (Michaelis, A. und Marquardt, A.) 74. — organische (Michaelis, A.) 669.
Wolfram, Best. in metallischem Wolfram (Ziegler, A.) 514.
Wolframiate, Einw. v. Weinsäurelsgg. (Gernez, D.) 26.
Wolframit, technische Analyse (Setlik, B.) 1000.
Wollwäscherei (Gintl, W.) 94.
Würze, Berechnung d. Extraktgehaltes (Holzner) 1005. — Gärung (Irmisch, M.) 109.
Wurstvergiftung (Souchay, Th.) 296.
Wurzelknöllchen d. Erbse, biologische Bedeutung (Prazmowski, A.) 852. — der Leguminosen (Frank, B.) 291.

Xanthoxylon senegalensis, Wurzelrinde (Giacosa, P. u. Loave, M.) 141.
Xylenyl-amidoxim (Oppenheimer, E.) 924.
— — kohlensäureäther (Oppenheimer, E.) 924.
— azoximpropenylcarbonsäure (Oppenheimer, E.) 924.
— imidoximcarbonyl (Oppenheimer, E.) 924.
— phenylthiouramidoxim (Oppenheimer, E.) 924.
— phenyluramidoxim (Oppenheimer, E.) 924.
— uramidoxim (Oppenheimer, E.) 924.
Xylol, Einw. v. Harnstoffchlorid (Harris jun., E. P.) 286.
Xylole des Steinkohlenteers, Trennung (Reuter, A.) 425. 426.
Xylose (Übers.) 545. 781; (Wheeler, H. J. u. Tollens, B.) 789.
Xylylphenylketon (Strassmann, H.) 80.

Ytterphosphatmineralien Norwegens (Blomstrand, C. W.) 934.

Zellen, tierische, Lebensvorgänge (Frommann, C.) 373.
Zellhaut d. Pflanzen, Durchgang d. Gase (Wiesner, J. u Molisch, H.) 851.
Zellkern, chemische Beschaffenheit (Kossel, A.) 50. — d. Leber, Krystalle (Grandis, V.) 51. — d. Nieren, Krystalle (Grandis, V.) 51.
Zeolithe in den Gneisen der Haute-Ariège (Lacroix, A.) 1063. — v. Montecchio Maggiore (Artini, E.) 933.
Zimmtaldehyd, Einw. d. Acetessigäthers in Ggw. einiger zusammengesetzter Ammoniake (Biginelli, P.) 140.
Zimmtcarbons., Oxydation (Ehrlich, E.) 797.
Zincum oxydatum, arsenhaltig (Stromeyer, W.) 342. — Prüfung (B.; Kr.) 560; (Brenstein) 341.
— sulfocarbolicum (Kranzfeld, J. J.) 342.
Zink, Atomgewicht (Gladstone, J. H. und Hibbert, W.) 248. 399. — Best. durch Elektrolyse (Kohn, Ch. A. u. Woodgate, J.) 55; in manganhaltigem Flugstaube (Jensch, E.) 61. — elektrolytische Trennung v. Kadmium (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 302. — Krystallform (Williams, G. H. u. Burton, W. M.) 242. — maßanalytische Best. (Voigt, A.) 195; (Moldenhauer, F.) 811. — Valenz (Übers.) 273.
— ammoncarbonat, basisches (Kassner, G.) 555.
— arseniat, chlorhaltiges, Darstellung (de Schulten, A.) 843.
— chromit (Viard, G.) 399.
— glykosat (Chapman, A. C.) 404.
— hüttenprozeß, Bedeutung d. Schwefels (Voigt, A.) 949.
— oxyd, Dissociation im Zinkdampf (Morse, H. N. u. White jun., J.) 243. — Prüfung (Brenstein) 341; (B.; Kr.) 560.
— phosphat, chlorhaltiges, Darst. (de Schulten, A.) 843.
— salzammoniakverbb. (Thoms, H.) 965.
— staub, Verunreinigung (Reichardt, E.) 642.
— sulfid, Dissociation (Morse, H. N. und White jun., J.) 313.
Zinkate (Comey, A. M. u. Jackson, C. L.) 241.
Zinkit, künstliche Darst. (Übers.) 833.
Zinn, Best. durch Elektrolyse (Kohn, Ch. A. u. Woodgate, J.) 54. — im Zucker (Phipson, T. L.) 152.
— bleilegierungen, Unters. durch Best. d. spez. Gewichts (Kleinstück, O.) 513.
— chlorid, Einw. v. W. (Vignon, L.) 643.
— chlorür, DD. (Übers.) 273.
— erze, Aufbereitung (Wagemann, C.) 224°.
— oxyd, Variationen d. Säurefunktion (Vignon, L.) 68.
— säure (Vignon, L.) 69. — Verhalten zu Bi u. Fe_2O_3 (Lepéz, C. u. Storch, L.) 314.
— sulfid (Storch, L.) 313.
— wald (Laube, C.) 162.
Zirkon v. Caldas (Peter August v. Sachsen-Coburg) 1068.
Zirkonerde, Phosphate u. Silikate (Troost u. Ouvrard) 20.
Zirkonium, Atomgewicht (Bailey, G. H.) 311.
— oxychlorid (Bailey, G. H.) 311.
Zirkonsäure (Bailey, G. H.) 311.
Zoisit (Cathrein, A.) 485.
Zucker, Aschenbestimmung (v. Grobert, J.) 996. — Best. (Borntträger, A.) 710; nach Fehling (Moldenhauer, F.) 861;

durch d. Inversionsmethode (Herles, F.) 860; durch $^1/_{10}$ Kupferlsg. (Politis, J. E.) 390; mit d. Soldaini'schen Reagens (Soldaini, E.) 389; in Süfsweinen (Borntträger, A.) 818. — Bildg. in d. Hefe (Salkowsky, F.) 259; in d. Pflanze (Leplay, H.) 371. — Gärung mit versch. Hefen (Martinand) 259. — Ggw. v. Zinn (Phipson, T. L.) 152. — v. höherem Kohlenstoffgehalt (Fischer, E.) 672. — Nachw. im Harn (Werner) 812; durch Phenylhydrazin im Harn (Studer, B.) 198; im Urin mit Fehling'schen Pastillen (Roymond, M.) 381. — Nomenklatur (Übers.) 5. — Rolle und Entstehung während d. Wachstums d. Rüben (Durin, E.) 870. — Veränderungen in d. Muskeln bei d. Ermüdung (Molinari, A.) 372. — Veraschung ohne Schwefelsäure (Lucien, J.) 63.

Zuckerarten (Wislicenus, W.) 545, 724.777. — (Übers.) 835. — allgem. Rkk. (Übers.) 546. — Anilide u. Toluide (Übers.) 548. — Assimilationsgrenze (Hofmeister, F.) 296. — Best. (Bourquelot u. Grimbert) 200. — Beziehungen zu d. Furfurolverbb. (Maquenne) 868 — Benzoylverbb. (Skraup, Z. H.) 443. — Einw. aromatischer o-Diamine (Übers.) 548. — Einw. v. Hydroxylamin (Übers.) 549. — Gärungsvermögen (Übers.) 549. — Molekulargröfse (Übers.) 546. — optisches Drehungsvermögen (Fischer, E.) 677. Verbb. mit Aldehyden u. Ketonen (Übers.) 549; mit Kupferoxyd (Guignet, Ch. E.) 869.

Zucker-fabrikation, Anw. v. SO_2 (Aulard, A.) 826. — Einfl. d. Pektinsubstanzen (Weisberg, J.) 828. — gesundheitliche Nachteile (Rother, G.) 803.

— gruppe (Fischer, E.) 672.

— prodd., Best. d. Aschengehaltes (Fock, A.) 707.

— raffination, Neuerungen (v. Lippmann, E. O.) 530.

— rübe, Chemie u. Physiologie (Petermann, A.) 1035. — Gröfsenverhältnisse (Budweiss, F. G.) 432°. — Anbauwert (Ebermann, C. A.) 432°. — Düngungsverss. (Kuthe) 432°. — Vegetationsversuche (Strohmer, F.) 159.

— säure (Übers.) 727.

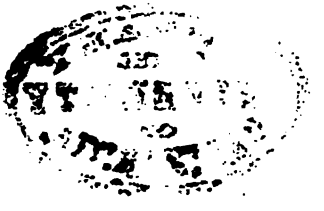
— werk, gefährliche Fälschungen (van Hamel Roos) 982.

Zymoglykonsäure (Übers.) 65.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. App. zur indirekten CO_2-Bestimmung (Sack) 7.
2. Neues Aräometer (Láska) 8.
3. Dialysator f. pharm. Zwecke (Kruysse) 9.
4—8. Tiegelschmelzöfen 11.
9. App. z. Darst. von trockenem Natriumäthylat 28.
10. App. f. quantitative Analyse (Kohn u. Woodgate) 55.
11. Rohr für den Marsh'schen App. (Polenske) 59.
12. Auslaugungsapp. f. kontinuierl. Betrieb (Ungerer) 114.
13. Saugvorrichtung für Pipetten (Stroschein) 114.
14. Sauerstoffentwickler für Laboratorien (Göhring) 114.
15. Gebläse (Lange) 115.
16. Wasserbad mit konst. Niveau (Kleinstück) 116.
17. App. z. Nachfließen verdampfender Fll. (Kleinstück) 116.
18. Rührer z. Gebr. bei Schmelzpunktsbest. (Holton) 116.
19. Säurepumpe (Dennis) 116.
20. Chlorcalciumrohr (Preufser) 117.
21. App. z. Best. d. Mol.-Gew. d. Dampfdruckerniedrigung (Will u. Bredig) 172.
22. App. z. Wertbest des Indigo (Hönig) 217.
23. App. z. Verlöschen einer Gaslampe nach e. best. Zeit (Luzzi) 231.
24. Kalorimetrische Bombe (Berthelot-Stohmann) 231.
24. App. f. Butteranalyse (Richmond) 266.
25—28. Gasbrenner (Gröger) 305.
29 u. 30. Volum. Best. d. im W. gelöst. Gase (Pettersson) 306.
31 u. 32. Schüttelapp. (Tafel) 307.
33 u. 34. Opt. Pyrometer (Mesuré und Nouel) 309.
35. App. für Verss. mit N_2O_4 357.
36. App. z. volum. Best. der CO_2 (Fuchs) 378.
37. App. z. Best. v. Methoxyl (Benedikt u. Grüfsner) 383.
38. App. zur Analyse von Fetten u. Ölen (Muter u. de Koninck) 385. 464.
39. Einfaches Wassergebläse (Römer) 620.
40—42. App. f. kryoskopische Unterss. (v. Klobukow) 621 u. 622.
43 u. 44. App. f. elektrochemische Unterss. (v. Klobukow) 623.
45. Neuer Titrierapp. (Hölbling) 625.
46. App. zur Scheidung v. äther. u. Lagg. (Gawalowski) 626.
47. Gasentwicklungsapp. mit kontin. Ablauf (Breyer) 626.
48. Vakuumtrockenapp. (Franke) 628.
49 u. 50. App. z. Entw. v. Gasen aus Fl. (Thiele) 629.
51 u. 52. Verbesserte Quecksilberluftpumpe (Kronecker) 631.
53 u. 54. Wasch- u. Trockenapp. (Pelik u. Wilde) 631.
55. Differentialmanometer (König) 632.
56. Vorrichtung zur Probenahme bei Extraktionsapp. (Hertkorn) 633.
57 u. 58. App. zur „verkehrten Filtration" (Brauner) 635.
59. Schüttelapp. (Brauner) 636.
60. App. z. Best. der DD. (Anschütz und Evans) 639.
61. App. z. Lösen v. Metallen in Säure (Veley) 640.
62 u. 63. App. z. Best. der DD. nach der Verdrängungsverf. (Nilson u. Pettersson) 641.
65. Verbesserung beim Verbrennungsverf. (Blau) 698.
66 u. 67. Doyère-Soxlet'sche Pipette zur Gasanalyse (Bunge) 698.
68. App. z. Best. des NH_3 durch Destillation (Stein u. Schwarz) 70.
70. App. zur Prüfung des Spiritus Aetheris nitrosi (Slinn u. Stubbins) 815.
71. Säureheber (Bode) 837.
72. Wasch- u. Trockenapp. (Kühnlenz) 838.
73 u. 74. Rückflufskühler u. Destillationsapp. (Hertkorn) 839.
75—78. App. z. Unters. der Fette (Schädler) 862.
79. App. z. Darst. der Geisererscheinungen (Petersen) 892.
80. Heifsluftmotor (Christ) 1009.
81. Abdampfapp. f. kleine Gefäfse (Hempel) 1010.
82 u. 83. Vorrichtung z. Veraschen in Platintiegeln (v. Jüptner) 1011.
84. App. z. Verlöschen der Gaslampe nach best. Zeit 1011.
85. App. z. direkten Gew. krystall. Soda aus NaCl durch Elektrolyse (Hempel) 1042.
86—89. App. zur Analyse der Öle (Jean) 1070 u. 71.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA



NON-CIRCULATING BOOK

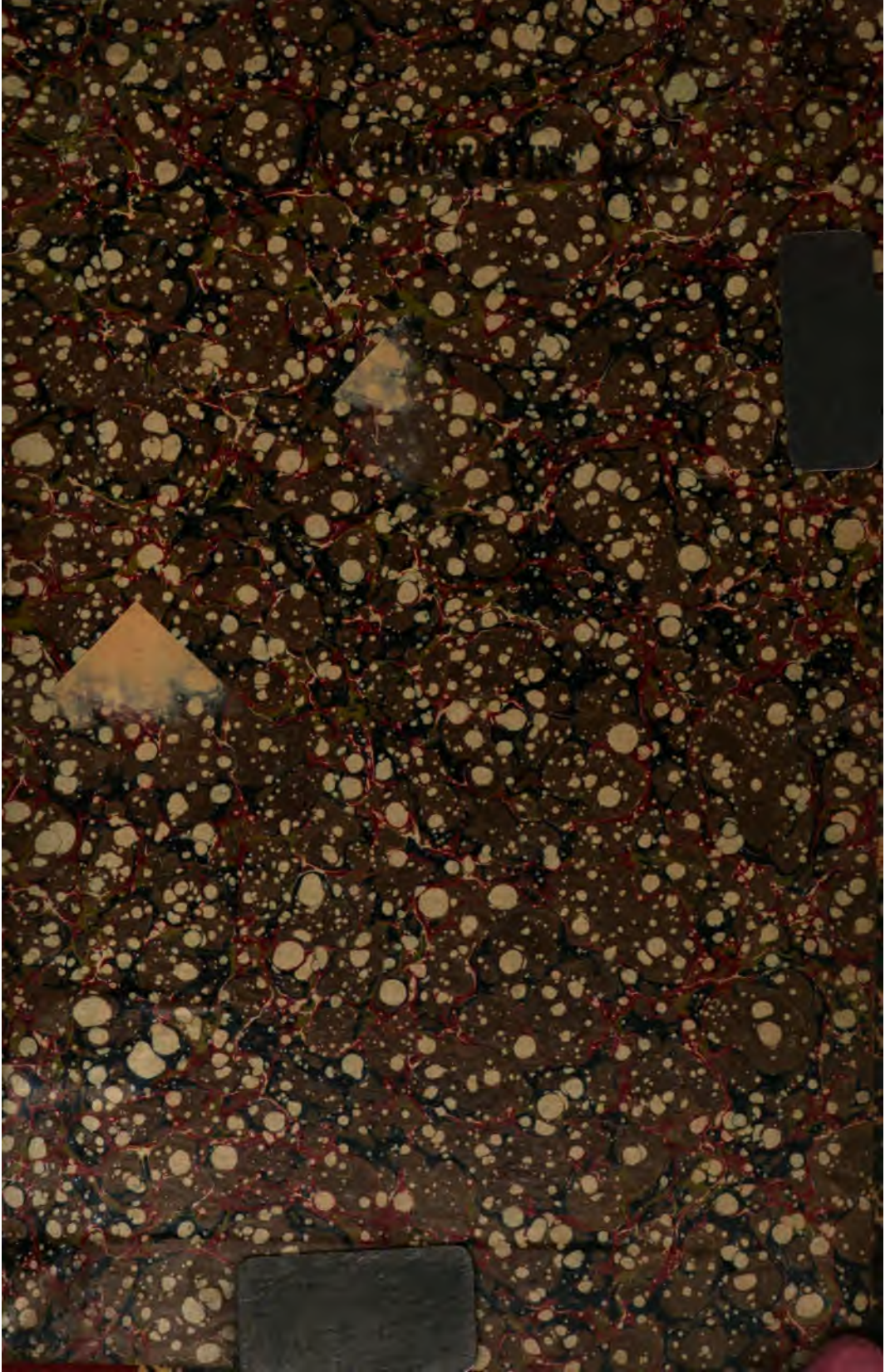
RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 13101
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 | 2 | 3
7 DAYS
4 | 5 | 6
2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

FORM NO. DD5, 3m, 12/80